

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ D'INGEGNERIA

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA CHIMICA,
DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE (XIX CICLO)



Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione

SINTESI, FUNZIONALIZZAZIONE E
CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI
MESOSTRUTTURATI ATTI AD ADSORBIRE
ANIDRIDE CARBONICA

Tutor:

Ch.mi Prof. C. Colella
Prof. D. Caputo

Dottorando:

Ing. Nicola Gargiulo

Coordinatore: Ch.mo Prof. N. Grizzuti

A Fabio: ovunque tu sia, sappi che ti voglio bene...

INDICE

Prefazione	1
Stato dell'arte	4
Capitolo 1 – Materiali mesoporosi: sintesi	
1.1 Introduzione	5
1.2 Sintesi	10
1.2.1 Procedura di sintesi in ambiente alcalino con schema di interazione S^+T^- (materiali M41S)	11
1.2.2 Procedure alternative per la sintesi di silici mesostrutturate	20
1.3 Stabilità delle silici mesostrutturate	25
Capitolo 2 – Materiali mesoporosi: funzionalizzazione	
2.1 Introduzione	31
2.2 Funzionalizzazione dei canali del sistema poroso	35
2.3 Funzionalizzazione della struttura	42
2.4 Funzionalizzazione dei canali del sistema poroso e della struttura	47
Capitolo 3 – Adsorbimento in materiali micro e mesoporosi	
3.1 Il fenomeno dell'adsorbimento	51
3.2 Adsorbimento su zeoliti	56
3.3 Adsorbimento su materiali mesoporosi	60
3.4 Adsorbimento di CO_2	66

Attività sperimentale	70
Capitolo 4 – Pianificazione della ricerca	71
Capitolo 5 – Materiali e metodi	
5.1 Sintesi	74
5.1.1 Sintesi in microonde	74
5.1.2 Sintesi idrotermali	75
5.1.2.1 Sintesi di MCM-41	75
5.1.2.2 Sintesi di MCM-48	76
5.1.2.3 Sintesi di SBA-15	77
5.2 Funzionalizzazioni	78
5.2.1 Formazione di ossidi di Fe sulla superficie interna della silice	78
5.2.2 Modificazione della superficie interna della silice con APTES	78
5.2.3 Inclusione di catene di PEI nei canali della silice	79
5.3 Caratterizzazione dei materiali	80
5.3.1 Analisi diffrattometrica ai raggi X	80
5.3.2 Analisi porosimetrica a gas	80
5.3.3 Analisi spettroscopica FTIR	82
5.4 Valutazione delle proprietà di adsorbimento	82
Capitolo 6 – Risultati e discussione	
6.1 Valutazione preliminare della sintesi con microonde	86
6.2 MCM-41 e modificazione della sua superficie interna con APTES	96
6.3 MCM-48 e formazione di ossidi di Fe sulla sua superficie interna	100

6.4 MCM-48 ed SBA-15 e inclusione di catene di PEI nei loro canali	106
6.5 Valutazione delle proprietà di adsorbimento della mesostruttura MCM-41 funzionalizzata con APTES nei confronti della CO ₂	114
6.6 Valutazione delle proprietà di adsorbimento della mesostruttura MCM-48 funzionalizzata con Fe nei confronti di CO ₂	116
6.7 Valutazione delle proprietà di adsorbimento delle mesostrutture MCM-48 ed SBA-15 funzionalizzate con PEI nei confronti di CO ₂	118
Capitolo 7 – Riepilogo e valutazioni conclusive	123
Riferimenti bibliografici	126
Appendice	139

PREFAZIONE

Lo sviluppo sostenibile delle attività industriali in generale, e in modo particolare di quelle chimiche e petrolchimiche, sarà in futuro sempre più connesso allo sviluppo di processi innovativi che impieghino in modo più efficiente sia i materiali che l'energia. Tenuto conto che nell'industria chimica i processi di separazione pesano in modo consistente sia sui costi di investimento che su quelli di funzionamento, il loro sviluppo e la loro ottimizzazione permetterà di ridurre in modo significativo sia i costi che l'energia impiegata.

Nell'ambito dei processi di separazione, riveste un ruolo molto importante la rimozione di anidride carbonica da effluenti gassosi: basti pensare, ad esempio, alla necessità di ridurre le emissioni di tale specie chimica nell'atmosfera al fine di controllare l'effetto serra, oppure al bisogno di ottenere correnti di idrogeno (provenienti da impianti di steam reforming) sufficientemente pure da alimentare celle a combustibile.

Il processo di separazione di CO_2 da correnti gassose più comunemente utilizzato è basato sull'uso di tecnologie criogeniche. La richiesta di energia di tali processi costituisce un'aliquota assolutamente non trascurabile rispetto al fabbisogno energetico mondiale. Pertanto, essi sono vantaggiosamente condotti soltanto quando la CO_2 è presente in elevate concentrazioni nel gas di processo, con l'ulteriore convenienza di produrre CO_2 liquida, subito pronta per il trasporto attraverso condutture.

Altre tecniche molto utilizzate per la rimozione dell'anidride carbonica sono rappresentate dall'assorbimento fisico e chimico.

L'assorbimento fisico si realizza in un mezzo liquido che funge semplicemente da solvente, in genere acqua; mentre quello chimico si consegue quando la CO_2 reagisce chimicamente con il liquido assorbente o con opportuni reagenti presenti all'interno di esso, come nel caso delle soluzioni acquose di monoetanolamina (MEA).

Un processo che richiede ancora ulteriori sviluppi, prima di poter essere utilizzato su larga scala per la rimozione della CO_2 , è basato sull'utilizzo di membrane, di cui una caratteristica interessante è senz'altro la bassa richiesta energetica.

Negli ultimi anni la separazione di gas con tecnologia basata sull'adsorbimento è diventata un interessante oggetto di studio ed ha trovato una grossa diffusione grazie soprattutto ad una più elevata efficienza rispetto alle separazioni criogeniche (Ruthven, 2000).

Un aspetto chiave di tali processi è sicuramente l'identificazione dell'adsorbente più adatto. Esso deve possedere una buona capacità di adsorbimento (peso di anidride carbonica adsorbita per unità di massa di adsorbente), una soddisfacente selettività (rapporto tra l'anidride carbonica e le altre specie gassose adsorbite), una cinetica favorevole (rapporto tra le velocità di adsorbimento dell'anidride carbonica e delle altre specie gassose), nonché una notevole facilità di rigenerazione.

A tal fine sono stati esaminati i tradizionali materiali adsorbenti ad elevata area superficiale, quali silica gel, allumina attivata e carboni attivi. Inoltre sono stati studiati i materiali zeolitici, la cui particolare struttura cristallina fa sì che le dimensioni dei micropori siano

omogenee, caratteristica che li rende molto più selettivi rispetto ai tradizionali adsorbenti amorfi (Ruthven, 1984).

Negli ultimi quindici anni ha infine riscosso notevole interesse, in svariati ambiti industriali, la classe di materiali costituita dalle silici mesostrutturate: questi solidi, in seguito ad opportuni processi di funzionalizzazione, possono essere impiegati in diverse tipologie di processi, inclusi quelli di adsorbimento.

Il presente lavoro di tesi si colloca, appunto, in questa tematica, ed ha l'obiettivo di preparare un materiale mesostrutturato adsorbente adatto alla rimozione di anidride carbonica da effluenti gassosi.

Stato dell'arte

CAPITOLO 1

MATERIALI MESOPOROSI: SINTESI

1.1 Introduzione

Al compimento di quasi 50 anni di ricerca intensiva, i setacci molecolari inorganici hanno ormai acquisito un'importanza fondamentale nell'ambito della scienza dei materiali (Karge et al., 1998). Sulla base delle loro peculiari dimensioni molecolari, delle elevate aree superficiali e della porosità, essi trovano ampie applicazioni nei campi dell'adsorbimento e della catalisi (Behrens, 1993; Davis, 1993). Il numero di applicazioni industriali è in continuo aumento grazie alla scoperta di sempre nuovi materiali (Bonnevot et al., 1998).

La classe di setacci molecolari conosciuta da più tempo è quella delle zeoliti naturali, alluminosilicati altamente cristallini con una struttura tridimensionale aperta (Breck, 1974; Dyer, 1988). Ma, a partire dal lavoro pionieristico di Barrer del 1938 sulla sintesi di zeoliti, sono stati prodotti in laboratorio un centinaio di termini sintetici, ottenuti scegliendo in maniera appropriata la composizione chimica e le condizioni di sintesi (Barrer, 1982). Tutti questi materiali hanno una diversa struttura cristallina e diverse dimensioni dei pori (Smith, 1988); in ogni caso, la maggiore limitazione delle zeoliti è la ridotta dimensione dei canali (~ 0.8 nm) e delle cavità (~ 1.3 nm).

Nella ricerca di nuovi materiali porosi, una delle più recenti acquisizioni è costituita dai cosiddetti zeotipi: setacci molecolari sintetici contenenti elementi diversi da Si e Al. Un esempio è rappresentato dagli alluminofosfati (acronimo AlPO_4), scoperti dalla Union Carbide (Flanigen et al., 1986; Flanigen et al., 1988). La loro struttura consiste di atomi di Al e P collegati da atomi di ossigeno. La dimensione critica dei canali nelle varie forme di AlPO_4 varia da 0.3 a 1.2 nm. Una famiglia di materiali legata a quest'ultima, e che possiede proprietà di scambio cationico, è costituita dai composti silicio-alluminio-fosforo-ossigeno, per i quali è usato l'acronimo 'SAPO'.

In ogni caso, essendo l'aumento della dimensione media dei pori di questi materiali molto modesto, essi non si sono ancora rivelati efficaci in reazioni con molecole di grandi dimensioni o per il cracking del gasolio. Per quest'ultimo processo, si sono invece rivelate molto utili le cosiddette 'PILC' (Pillared Interlayered Clays) (Cool et al., 1998). Specie inorganiche (strutture ossido-metalliche di Al, Mo, Fe, Ti, Cr, Zr) sono inserite tra gli strati di un'argilla, mantenendo aperto lo spazio interstrato, in maniera tale che la superficie interna diviene disponibile per la catalisi. Un importante vantaggio delle PILC è la possibilità di controllarne la porosità; in questo modo, lo spazio interstrato libero tra i foglietti dell'argilla può essere fatto variare tra 0.5 e 1.8 nm. Le aree superficiali specifiche di questi solidi sono comprese tra 200 e 400 m^2/g . Questi materiali sono molto attivi come catalizzatori, anche se esibiscono una notevole tendenza alla produzione di nerofumo all'interno dei pori, oltre ad una scarsa possibilità di controllo della loro densità.

Tutti i materiali citati finora sono essenzialmente microporosi (diametro dei pori < 2 nm). In seguito ai mutamenti delle necessità dell'industria catalitica, nell'ultimo decennio sono stati compiuti notevoli sforzi per produrre materiali con pori più larghi (diametro dei pori > 2 nm). Nel 1992, gli scienziati della Mobil Oil Corporation annunciarono la sintesi diretta della prima grande famiglia di silici mesostrutturate ('mesoporous templated silicas', acronimo MTS), denominata M41S, basata su un meccanismo definito come 'liquid-crystal templating' (LCT) (Bonnevot et al., 1998; Kresge et al., 1992; Tanev et al., 1996). Seguendo questo metodo sono stati preparati solidi altamente porosi con pori > 2 nm ed aree superficiali che raggiungono valori > 1000 m²/g. I materiali appartenenti alla famiglia M41S sono denominati MCM (Mobil Composite of Matter). La scoperta di questi materiali ha rappresentato un punto di svolta nell'ingegneria dei materiali e da allora c'è stata un'evoluzione impressionante nello sviluppo di nuovi solidi mesoporosi basati su un simile meccanismo di formazione. A seconda delle condizioni di sintesi e della sorgente di silice o del tipo di surfattante utilizzato, sono stati sintetizzati molti altri materiali mesoporosi, le cui tipologie sono classificate con i seguenti acronimi:

- Hexagonal Mesoporous Silica (HMS);
- Michigan State University (MSU);
- Korea Advanced Institute of Science and Technology (KIT);
- Santa Barbara Amorphous (SBA);
- Porous Clay Heterostructure (PCH);
- Folded-Sheet Mesoporous Material (FSM).

Nel 1995 sono stati sintetizzati anche solidi mesoporosi facendo formare silice di tipo MCM tra gli strati di un'argilla (PCH) (Galarneau et al., 1995). Già alcuni anni prima erano stati sviluppati da Yanagisawa et al. (1990) solidi mesoporosi a base di argilla (FSM) usando un polisilicato a singolo strato: la kanemite.

La Tabella 1 pone in luce le caratteristiche che differenziano le varie silici mesoporose anche in termini di condizioni di sintesi.

Nome mesofase	Sorgente di silice	Strutturante	Condizioni di reazione	Ambiente	Intervallo delle dimensioni dei pori (diametro/nm)
MCM-41	Silicato di sodio o fumo di silice	Alogenuri di alchiltrimetilammonio	Sintesi idrotermale/373 K per x giorni	Alcalino	2-10
MCM-48	Tetraetilortosilicato (TEOS) o fumo di silice	Alogenuri di cetiltrimetilammonio o surfattanti gemelli	Sintesi idrotermale/373 K per x giorni	Alcalino	2-10
HMS	TEOS	Ammine primarie	Temperatura ambiente/18 h	Acido/Alcalino	2-10
MSU-n	Tetraetil- o tetrametilortosilicato	Poli (ossidi di etilene)	Temperatura ambiente/ageing per x giorni	Neutro	2-15
SBA-15	Tetraetilortosilicato o metasilicato di sodio	Copolimeri a blocchi a base di ossido di etilene	Sintesi idrotermale / 24 h	Acido	5-30
SBA-16	TEOS	Copolimeri a blocchi a base di ossido di etilene	Sintesi idrotermale / 24 h	Acido	5-30
FSM-16	Silicato con struttura a strati (Kanemite)	Alogenuri di alchiltrimetilammonio	Temperatura ambiente/6 h	Alcalino	2-10
PCH	Argille e TEOS	Alogenuri di alchiltrimetilammonio e alchilammine	Temperatura ambiente/9 h	Alcalino	1.5-3
KIT-1	Silice colloidale	Alogenuri di alchiltrimetilammonio	Sintesi idrotermale/373 K per x giorni / aggiunta di EDTA	Alcalino	2-10

Tabella 1 – Caratteristiche e condizioni di sintesi delle silici mesostrutturate (MTS)

La Tabella 2 evidenzia le differenze fra le silici appartenenti alla famiglia M41S e quelle sintetizzate successivamente, mettendo in risalto i vari schemi di interazione, in sede di sintesi, tra gli strutturanti (indicati con S oppure N), gli ioni silicato oligomerici (I) ed altre specie chimiche presenti (ioni idrogeno H^+ e ioni alugenuro X^-).

	Ambiente di reazione	Strutturante	Schema Interazione	Nome della mesofase
<i>Interazioni forti (elettrostatiche)</i>				
Interazione diretta	pH > 7	Surfattanti ammoniacali	S^+I^-	KIT-1, PCH, MCM-41, 48 e FSM-16
Interazione mediata da anioni	pH < 7	Surfattanti ammoniacali	S^+XI^+	SBA-1, 2, 3
		Copolimeri triblocco	$(S^0H^+)XI^+$	SBA-15, 16
		Ossidi di etilene		SBA-11, 12, 14
<i>Interazioni deboli</i>				
Interazione a ponte di idrogeno	pH > 7	Surfattanti amminici	S^0I^0	HMS
Interazione a ponte di idrogeno	pH = 7	Ossidi di etilene non ionici	N^0I^0	MSU-n

Tabella 2 – Confronto tra silici in termini di schema di interazione tra le specie chimiche che partecipano al processo di sintesi

1.2 Sintesi

Così come evidenziato in Tabella 2, le procedure di sintesi delle silici mesostrutturate si differenziano per la natura dell'ambiente di reazione

e per lo schema di interazione surfattante – fonte di silice, oltre che per la tipologia del surfattante stesso. Di seguito si riporta, innanzi tutto, una descrizione dettagliata della sintesi dei materiali del tipo M41S: questa famiglia, essendo la prima realizzata, comprende i termini silicei mesostrutturati maggiormente investigati fino ad oggi. Questi solidi si ottengono in ambiente alcalino con uno schema di interazione del tipo S^+T^- . Successivamente, viene riportato un resoconto relativo alle tipologie di silici mesoporose, prodotte successivamente alla scoperta dei materiali M41S, sfruttando ambienti di reazione e schemi di interazione diversi.

1.2.1 Procedura di sintesi in ambiente alcalino con schema di interazione S^+T^- (materiali M41S)

La formazione dei setacci molecolari di tipo MTS scoperti dai ricercatori della Mobil (Kresge et al., 1992) è sicuramente una delle scoperte più interessanti nel campo della sintesi di materiali degli ultimi anni. Questa famiglia di materiali, generalmente denominata M41S, comprende un membro che ha una struttura dei pori monodimensionale, ordinata esagonalmente (MCM-41, Figura 1), ed un altro membro con struttura tridimensionale giroidale (MCM-48, Figura 2), il quale, in seguito ad un attento esame, è risultato possedere una simmetria cubica.

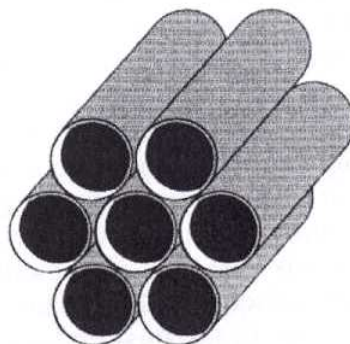


Figura 1 – Struttura esagonale del MCM-41

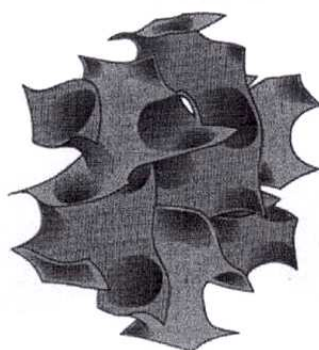


Figura 2 – Schematizzazione della struttura del MCM-48

Questi materiali mesoporosi hanno struttura regolare con diametro dei pori variabile tra i 2 ed i 10 nm. La loro preparazione è basata su ioni silicato che, in soluzione acquosa, subiscono un'idrolisi ed una successiva condensazione. In maniera simile alla sintesi di zeoliti, la presenza di surfattanti organici durante l'idrolisi del silicato determina la formazione di un materiale composito organico-inorganico (Beck et al., 1994). Ma, al contrario di quanto avviene con i materiali zeolitici, gli strutturanti non sono singole molecole organiche ma molecole di

surfattante autoassemblate in cristalli liquidi. La formazione dei compositi inorganici-organici è basata su interazioni elettrostatiche tra i surfattanti caricati positivamente e le specie silicatiche in soluzione caricate negativamente.

Molti ricercatori hanno studiato il meccanismo di formazione del MCM-41. Dopo la prima pubblicazione sui materiali M41S, Beck et al. (1992) hanno suggerito il meccanismo LCT. Gli autori hanno proposto due possibili percorsi, nei quali o gli strutturanti vengono convertiti in cristalli liquidi prima che il precursore della silice sia aggiunto, o l'addizione delle specie silicatiche determina in un secondo momento l'ordinamento delle micelle di surfattante racchiuse dal silicato. Monnier et al. (1993) hanno invece proposto un meccanismo di formazione del composito surfattante-silicato che prevede tre stadi. In un primo stadio, i polianioni oligomerici di silicato agiscono come leganti multidentati per i gruppi cationici di testa del surfattante, portando ad una interazione forte all'interfaccia surfattante/silice con la formazione di una fase lamellare. In secondo luogo, avviene la polimerizzazione del silicato nella regione dell'interfaccia, che comporta una riduzione di carica negativa all'interfaccia stessa. Una conseguenza di questa interazione forte è che la sintesi della mesostruttura può essere realizzata in condizioni in cui il silicato da solo non condenserebbe ed il surfattante da solo non formerebbe una fase liquida. Nell'ultimo stadio, la progressiva condensazione del silicato idrato conduce ad un cambiamento nella densità di carica all'interfaccia surfattante/silice: per bilanciare l'aumento di energia che il sistema subisce in seguito a questo fenomeno, la fase lamellare si deforma, dando luogo alla formazione

di un materiale composito a simmetria esagonale o cubica. In realtà, si è provato che la formazione di un intermedio lamellare non è sempre necessaria. L'accoppiamento di densità di carica può condurre direttamente ad una fase esagonale o cubica. Questo meccanismo è stato verificato dal lavoro di Chen et al. (1993) usando la spettroscopia ^{14}N -NMR. Un aumento della concentrazione di surfattante conduce all'autoassemblaggio di "bacchette" di surfattante. Queste micelle a forma di bacchetta ordinate a caso interagiscono con gli oligomeri di silicato per produrre silice organizzata intorno alla superficie esterna delle bacchette. Conseguentemente, queste bacchette formeranno spontaneamente una matrice ordinata a lungo raggio. Studi più recenti condotti con risonanza elettronica paramagnetica in situ (EPR) hanno fornito ulteriori informazioni. Sono stati identificati due differenti percorsi nel meccanismo di formazione dell'MCM-41 a seconda della sorgente di silice utilizzata: una sintesi controllata dall'idrolisi dei reagenti (quando, come precursore della silice, è usato il tetraetilortosilicato (TEOS) (Zhang et al., 1997)) e una sintesi controllata dall'organizzazione del materiale (quando è usata silice solubile in soluzione alcalina (Galarneau et al., 1998)). Nel caso in cui si utilizzi TEOS, l'EPR mostra una veloce formazione di MCM-41 esagonale con bacchette che interagiscono fortemente con la silice sin dall'inizio della reazione. Usando silice disciolta, si ottiene dapprima un precursore metastabile disordinato e le bacchette interagiscono solo debolmente con la silice. La formazione della struttura esagonale finale avviene in un passaggio successivo. Per quanto riguarda la cinetica di formazione dell'MCM-41, si è verificato come essa dipenda dalla lunghezza della catena dei surfattanti (Ottaviani et al.,

2001). Una più rapida formazione dell'MCM-41 si ottiene con surfattanti a catena più lunga. Queste scoperte confermano che il surfattante in fluenza la velocità di condensazione della silice. Si è anche verificato che le zone idrofobiche ed idrofiliche della superficie sono localizzate, rispettivamente, vicino agli angoli e alle superfici laterali piane dei pori esagonali. I lati piani dei pori presentano le proprietà di superficie della silice amorfa. Al contrario, la geometria dei tetraedri di silice intorno agli angoli dei pori corrisponde alla geometria dei tetraedri intorno ai micropori di una zeolite, e genera una superficie di silice completamente condensata, con una concentrazione estremamente bassa di gruppi silanolici.

I quattro componenti principali nelle sintesi degli M41S sono il surfattante (che funge da orientatore di struttura), una sorgente di silicio, un solvente ed un catalizzatore basico. Nel lavoro pionieristico sui materiali M41S, i ricercatori della Mobil hanno usato alogenuri di alchiltrimetilammonio come surfattanti orientatori di struttura, silice precipitata come sorgente di silicio e idrossido di sodio o di tetrametilammonio come additivi basici delle soluzioni acquose. Gli autori di questo lavoro hanno scoperto che le concentrazioni relative delle specie presenti in soluzione sono di notevole importanza per le strutture finali dei pori (Vartuli et al., 1994). È stato dimostrato che il diametro dei pori dell'MCM-41 aumenta all'aumentare della lunghezza della catena dello strutturante. Nella preparazione di materiali silicei di tipo MCM, il rapporto surfattante/Si nell'ambiente di preparazione ha un forte effetto sulla struttura del solido. Se il surfattante è cloruro di cetiltrimetilammonio, un rapporto surfattante/Si minore di 1 produce un materiale a struttura esagonale

di tipo MCM-41 (Beck et al., 1992). Se il rapporto è maggiore dell'unità, si ottiene la fase cubica (MCM-48). Un ulteriore aumento del rapporto produce una fase lamellare. Huo et al. (1996) hanno introdotto il parametro di impacchettamento molecolare del surfattante $g=V/a_0l$, dove V è il volume totale delle catene di surfattante, mentre a_0 ed l sono, rispettivamente, l'area effettiva della parte idrofila e la lunghezza cinetica della coda del surfattante. Questa relazione consente di prevedere la struttura del prodotto: per valori di g tra 0.5 e 0.65 si ottiene la fase cubica, mentre per un valore al di sotto di 0.5 si ottiene la fase esagonale.

Come già precedentemente menzionato, il pH gioca un ruolo cruciale nella sintesi dei materiali M41S. Controllando il pH della miscela iniziale di sintesi, si riesce ad aumentare lo spessore delle pareti dell'MCM-41 (Coustel et al., 1994; Cheng et al., 1997). Oltre a questa tecnica di controllo delle condizioni di sintesi, un trattamento post-sintesi del campione prodotto può ulteriormente incrementare la qualità dell'MCM-41 (Ryoo et al., 1995; Edler et al., 1997). È stato verificato che gli aggiustamenti del pH con acido durante la sintesi aumentano significativamente l'ordine a lungo raggio dell'MCM-41 e quindi ne aumentano la stabilità. Inoltre, MCM-41 di notevole qualità può essere preparato sostituendo il liquido madre iniziale con acqua. In seguito a questo trattamento, il pH della miscela di sintesi viene diminuito e si ottiene una riorganizzazione atomica locale delle pareti di silicato che dà, come risultato finale, un MCM-41 di elevata qualità (Chen et al., 1999). Un altro fattore della sintesi dell'MCM-41 oggetto di diversi studi consiste nel controllo della durata del processo: in particolare, usando una procedura assistita da microonde, Wu e Bein

(1996) hanno preparato MCM-41 di elevata qualità con una notevole riduzione del tempo di reazione.

Gran parte dei lavori pubblicati finora sulla sintesi di materiali M41S è incentrata sullo studio dell'MCM-41, mentre la struttura cubica MCM-48 è stata oggetto di minori attenzioni. I surfattanti classici utilizzati nella sintesi della famiglia M41S sono gli alogenuri di alchiltrimetilammonio. Questi surfattanti formano preferenzialmente fasi esagonali o lamellari, il che implica che la sintesi di MCM-48 è realizzabile soltanto in un intervallo molto stretto di valori del rapporto surfattante/silice. Uno dei primi surfattanti utilizzati per favorire la formazione di MCM-48 è stato il cloruro di cetilbenzildimetilammonio (Morey et al., 1996). L'anello benzenico collegato all'atomo di azoto quaternario, che si ripiega verso la regione idrofobica, diminuisce l'area del gruppo di testa ed aumenta il valore di V , il che conduce ad un aumento del valore di g . Un surfattante maggiormente innovativo per la sintesi di MCM-48 è il cosiddetto surfattante "gemello" (gemini surfactant), con formula generale

$$[C_nH_{2n+1}-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_sN^+-(CH_3)_2C_mH_{2m+1}]2Br^-$$

abbreviato in gemini n-s-m (Huo et al., 1995). L'area della parte idrofilica a_0 cambia con la lunghezza dello spaziatore s . Per valori di s minori di 10, lo spaziatore è in contatto con l'acqua, e si distende in maniera più o meno accentuata all'interfaccia aria-acqua. Per valori di s superiori a 10, lo spaziatore diviene più idrofobico e si ripiega tra le catene idrofobiche. Di conseguenza, i surfattanti con uno spaziatore di 12 atomi di C favorisce la formazione della fase cubica (MCM-48) mentre spaziatori con una lunghezza inferiore a 12 atomi di C favoriscono la formazione della fase esagonale. Van der Voort et al.

(1998) hanno studiato gli effetti della lunghezza dello spaziatore, della lunghezza della catena, del pH, della temperatura e del tempo di sintesi. Hanno anche discusso i benefici sulla qualità del materiale di un post-trattamento idrotermale in acqua. Recentemente, lo stesso gruppo ha adottato gli stessi parametri di sintesi usando fumo di silice al posto del TEOS (Collart et al., 2001). In entrambe le sintesi, un trattamento idrotermale post-sintesi con acqua è necessario per creare MCM-48 di elevata qualità. Notevoli sforzi, inoltre, sono stati compiuti per aumentare la dimensione dei pori del MCM-48: in particolare, Mathieu et al. (2001) hanno drasticamente aumentato la dimensione dei pori del MCM-48 aggiungendo durante la sintesi additivi come la dimetiltetradecilammina, l'etanolo, o il decano.

Tutte le strategie di sintesi riportate finora conducono ad un prodotto consistente in un composito silice – surfattante nel quale le porosità della silice sono completamente occupate dalle micelle. È, quindi, necessario realizzare un processo di rimozione del surfattante per rendere accessibili i pori della mesostruttura. Tale obiettivo si consegue, generalmente, sottoponendo il composito ad un trattamento termico a temperature uguali o superiori ai 500 °C.

Il metodo di rimozione del surfattante attraverso calcinazione influenza l'area superficiale, la dimensione ed il volume dei pori dei materiali M41S. Per evitare questi inconvenienti, sono stati impiegati diversi metodi per allontanare le molecole di strutturante, tra cui l'estrazione con solvente (Bourlinos et al., 2000) e quella con fluidi supercritici (Kawi et al., 1998). Nel caso di estrazione con solvente, è richiesta una notevole quantità di composto organico per rimuovere gli strutturanti di alchiltrimetilammonio. Inoltre tale processo deve

comunque essere seguito da uno stadio di calcinazione per allontanare il surfattante residuo, nonché i gruppi etossilici agganciatisi alla superficie interna dei pori. Recentemente, Antochshuk e Jaroniec (1999) hanno sviluppato una efficiente procedura per rimuovere lo strutturante dal MCM-41 usando trialchilclorosilani, la quale conduce ad una silice notevolmente ricoperta di silani. L'uso del metodo di estrazione con fluidi supercritici porta ad un recupero dello strutturante e ad un materiale con proprietà fisiche superiori rispetto a quello calcinato. Benjelloun et al. (2001) hanno sviluppato un metodo efficiente per estrarre fino al 90% di un gemini surfactant dall'MCM-48 usando metanolo acidificato. Lo strutturante potrebbe essere riutilizzato diverse volte senza subire fenomeni di degradazione. È stato provato che questa strategia di allontanamento del surfattante produce campioni con una distribuzione della dimensione dei pori molto stretta ed un raggio medio dei pori superiore a quello che si otterrebbe sottoponendo a calcinazione il composito di partenza.

1.2.2 Procedure alternative per la sintesi di silici mesostrutturate

Facendosi ispirare dalla procedura di sintesi controllata da cristalli liquidi dei materiali M41S, si può ottenere con successo la preparazione di nuovi materiali porosi. Nei processi citati fino ad ora, è stata presa in considerazione soltanto l'interazione di surfattanti cationici di ammonio quaternari con specie silicatiche anioniche. Tanev et al. (1995) hanno sviluppato due ulteriori approcci, basati su interazioni organico-inorganico non ioniche. In particolare, hanno utilizzato surfattanti neutri come ammine primarie e poli-ossidi di etilene per preparare, rispettivamente, HMS (Tanev et al., 1994) e MSU-X (dove X denota il tipo di poli-ossido di etilene) (Bagshaw et al., 1995). Originariamente descritte come HMS disordinate, entrambe le silici strutturate dimostrano di possedere una struttura di tipo "tarlato" (wormhole) piuttosto che una struttura esagonale a lungo raggio caratteristica di un MCM-41 assemblato elettrostaticamente (Pauly et al., 1997).

Questi materiali simili all'MCM-41 sembrano formarsi attraverso interazioni di tipo ponte a idrogeno tra lo strutturante neutro e le specie silicatiche.

In ogni caso, visto che l'ammina primaria che funge da strutturante per la HMS ha deboli proprietà basiche ($pK_a=10.63$), il pH dell'ambiente di reazione è approssimativamente 10, il che implica, approssimativamente, una protonazione del 50% dell'ammina 'neutra'. Rispetto alle maggiori proprietà di ordinamento dei surfattanti ionizzati, per la HMS si può quindi postulare un meccanismo di formazione assistito dalla protonazione. Le ammine

possono quindi essere utilizzate per sintetizzare mesostrutture in condizioni fortemente acide visto che, in questo caso, lo strutturante è completamente protonato (Cassiers et al., 2003).

Confrontati con l'MCM-41, la HMS e l'MSU hanno aree superficiali e volume dei pori molto simili, ma le distribuzioni della dimensione dei pori sono in certa misura più larghe. Il sistema di canali 'wormhole' della HMS e del MSU rappresenta una proprietà strutturale importante per favorire la reattività catalitica in quanto la ramificazione dei canali all'interno della struttura può facilitare l'accesso ai siti reattivi sulle pareti della struttura stessa. Alcune funzionalizzazioni realizzate su MCM-41 sono applicabili anche alla HMS. La dimensione dei pori può essere modificata variando la lunghezza della catena di surfattante (Tanev et al., 1996) e la presenza di mesitilene nella miscela di reazione porta all'espansione dei pori presenti nella struttura in condizioni di abbondante acqua (Zhang et al., 1997). Inoltre, la dimensione dei pori della HMS può essere controllata cambiando il rapporto alcool/acqua nella sintesi. A causa delle deboli interazioni organico-inorganico della HMS, più del 90% dello strutturante neutro può essere facilmente recuperato con una semplice procedura di estrazione, usando etanolo come solvente estrattore (Tanev et al., 1995) oppure usando acqua acidificata (Cassiers et al., 2000), preservando in ogni caso la cristallinità del materiale. Usando quest'ultimo metodo, non sono richiesti solventi organici e non è quindi necessario alcuno stadio di calcinazione successivo per rimuovere i rimanenti gruppi etossilici di superficie prodotti durante l'estrazione con etanolo.

Per quanto riguarda la sintesi dei setacci molecolari di tipo MSU, invece, sono stati ottenuti campioni con pori grandi fino a 15 nm utilizzando come agenti strutturanti poliossoetilentrìdecileteri ($C_{13}EO_x$, $x=6-18$) (Blin et al., 2001). È stato osservato che la temperatura, il tempo di reazione, la quantità di ossietilene ed il rapporto surfattante/Si influenzano fortemente la dimensione dei pori. Prouzet et al. hanno sviluppato una sintesi in due stadi che permette di sintetizzare silice mesoporosa di tipo MSU con una migliore riproducibilità e con rese di reazione più elevate. Questa reazione prevede un primo stadio di assemblaggio tra gli oligomeri di silice e le micelle non ioniche in condizioni moderatamente acide (pH 2-4), seguito da uno stadio di condensazione indotto o dall'aggiunta di fluoruro di sodio, che funge da catalizzatore (Boissiere et al., 1999), o da un aumento del pH fino a valore neutro (Boissiere et al., 2000). Nel lavoro originario, è stato usato il TEOS come sorgente di silice ma i materiali di tipo MSU possono essere preparati anche usando tetrametilortosilicato (TMOS) (Blin et al., 2001), silicato di sodio e silice colloidale (Boissiere et al., 2000).

Un altro esempio di approccio con interazioni organico - inorganico non ioniche, sviluppato da Zhao et al. (Science 279, 1998) prevede l'utilizzo di copolimeri triblocco di tipo poli (ossido di etilene) – poli (ossido di propilene) – poli (ossido di etilene) ($PEO_xPPO_yPEO_x$). La maggiore differenza di questo approccio è l'utilizzo di molecole strutturanti 'non anfifiliche' che denunciano la proprietà di formare strutture di cristalli liquidi in un ambiente di reazione fortemente acido. In queste condizioni, le unità EO e le specie cationiche a base di silice vengono assemblate insieme da una interazione elettrostatica

assistita da acidi e può essere rappresentata in questo modo: $\text{PEO}_{x-m}[(\text{EO})\cdot\text{H}_3\text{O}^+]_m\cdots m\text{X}^-\cdots\text{I}^+$. A seconda della dimensione del gruppo EO, possono essere sintetizzati ordinamenti periodici con simmetrie esagonali e cubiche, denotate rispettivamente come SBA-15 e SBA-16. Rispetto agli altri materiali mesoporosi, SBA-15 e SBA-16 possono avere pori fino a 30 nm e pareti notevolmente spesse (fino a 6.4 nm). Questi materiali dotati di ordine a lungo raggio possiedono micropori che attraversano le pareti della struttura e che arrivano a rappresentare fino al 30% del volume totale dei pori (Kruk et al., 2000). Tale microporosità può essere controllata sistematicamente variando la temperatura di sintesi ed il rapporto TEOS/surfattante (Miyazawa et al., 2000). Questa porosità presente all'interno delle pareti si origina dalla interpenetrazione delle catene di poli - ossido di etilene all'interno della struttura della silice nel momento in cui si forma il composito organico-inorganico. Con l'aumento della temperatura la dimensione dei pori aumenta mentre la porosità e lo spessore delle pareti diminuisce (Miyazawa et al., 2000). Kim e Stucky hanno preparato SBA-15 e SBA-16 con TEOS come sorgente di silice ma recentemente (2001) hanno anche riportato la sintesi di queste mesostrutture utilizzando metasilicato di sodio. Inoltre, è stata sviluppata la sintesi di SBA-15 di elevata qualità con un tempo di reazione ridotto a 15 min utilizzando le microonde (Newalkar et al., 2000). Quando vengono utilizzati surfattanti di ammonio carichi positivamente od ossidi di etilene neutri in un ambiente di reazione fortemente acido, i materiali sintetizzati vengono definiti, rispettivamente, SBA-1, -2, -3 (Huo et al., 1994) o SBA-11, -12, -14 (Zhao et al., J. Am. Chem. Soc., 1998).

Infine, un'altra tecnica di sintesi di materiali mesoporosi assistita da surfattanti consiste nella strutturazione diretta di una fase liotropica liquido-cristallina (Goltner et al., 1997). Questa procedura ha il suo punto di forza nella varietà di sistemi surfattanti applicabili, che producono una larga varietà di strutture mesoporose con dimensioni variabili. Inoltre, i materiali ottenuti esibiscono un ridotto numero di imperfezioni e di difetti di bordi di grano, e possono essere prodotti in forma di monoliti dalla morfologia variabile.

1.3 Stabilità delle silici mesostrutturate

Per applicazioni industriali su larga scala dei setacci molecolari, bisogna tenere conto delle condizioni critiche di esercizio. È risaputo che la stabilità termica, idrotermale e meccanica sono parametri cruciali. Le polveri sono generalmente compresse in pellet e devono resistere a condizioni estreme di reazione e rigenerazione. A tal riguardo, i materiali di tipo M41S collassano quando sono compressi meccanicamente e hanno una scarsa stabilità idrotermale in acqua bollente ed in presenza di vapore, a causa dell'idrolisi silicatica delle pareti relativamente sottili di silice amorfa (Gusev et al., 1996). Al fine di superare questi limiti, sono stati compiuti tentativi per aumentare la stabilità dei materiali di tipo M41S sia cambiando la procedura di sintesi che utilizzando una modificazione post-sintesi. Nel primo caso, sono stati ottenuti buoni risultati con l'aggiunta, all'interno della miscela di sintesi, di sali inorganici e organici (cloruri di sodio, acetati di sodio, fluoruro di sodio, ioni di tetraalchilammonio, EDTA) (Jun et al., 2000). Nel secondo caso, si è rivelata molto utile la ristrutturazione idrotermale post-sintesi (Chen et al., 1999) come procedura per aumentare la stabilità in acqua bollente. Altre modificazioni efficaci sono la completa (Koyano et al., 1997) o parziale (Van Der Voort et al., 1999) idrofobicizzazione della superficie per sililazione, al fine di precludere attacchi da parte dell'acqua. La stabilità strutturale dei materiali a base di silice può essere incrementata aumentando lo spessore delle pareti e migliorando l'ordinamento locale delle pareti amorfe (Mokaya, 1999). Silici mesoporose più stabili e con pareti più spesse sono state preparate con

un metodo di sintesi a due stadi o utilizzando estesi tempi di cristallizzazione. Altre pubblicazioni hanno illustrato come campioni di MCM-41 e MCM-48 contenenti Al possiedano una maggiore stabilità meccanica ed idrotermale (Mokaya et al., 1998).

In ogni caso, come già menzionato, sono state sviluppate con successo molte altre strategie di sintesi di mesostrutture a base di silice. Questi materiali hanno proprietà leggermente diverse rispetto ai materiali di tipo M41S e proprio queste proprietà possono condurre ad un incremento della stabilità termica, idrotermale e meccanica. Lo spessore delle pareti delle mesostrutture di tipo HMS e SBA si è rivelato consistentemente maggiore di quello dell'MCM-41 e dell'MCM-48 (Tanev et al., 1996).

Notevole il numero di studi condotti sulla stabilità e riportati in letteratura. È stata valutata, ad esempio, la stabilità idrotermale in acqua bollente di campioni di MCM-41 silicei e contenenti Al (Kawi et al., 2000; Mokaya et al., 1998) e di campioni di MCM-48 puro (Jun et al., 2000). Inoltre, è stata investigata la resistenza al vapore di campioni di MCM-41 puri e contenenti Al sulla superficie dei pori o all'interno della struttura (Shen et al., 1999), nonché di campioni di MCM-48 puri e funzionalizzati con V in seguito ad un processo di metilsililazione (Van Der Voort et al., 1999). In aggiunta, Gusev et al. (1996) e Hartmann et al. (1999) hanno concentrato la loro attenzione sulla stabilità meccanica sia dell'MCM-41 che dell'MCM-48 mentre la stabilità termica dell'MCM-41 è stata testata da Inaki et al. (2000). In ogni caso, il fatto che i vari test di stabilità summenzionati siano stati condotti in condizioni differenti e che ogni differente sintesi dello stesso materiale corrisponda ad una struttura diversa con proprie

particolarità, come la stabilità e la natura della superficie, rende difficile confrontare in maniera sistematica da un lato i vari test, e dall'altro le varie tipologie di materiali. D'altronde, tutti gli esperimenti di stabilità riportati finora sono stati condotti unicamente su materiali di tipo M41S. Cassiers et al. (2002) hanno focalizzato l'attenzione sulla stabilità termica, idrotermale e meccanica dei materiali mesoporosi più importanti, in particolare sui setacci molecolari mesoporosi MCM-41, MCM-48, KIT-1 (Ryoo et al., 1996), HMS, FSM-16, PCH e SBA-15, traendone le seguenti conclusioni.

È stato verificato che la stabilità termica è fortemente legata allo spessore delle pareti ed al precursore di silice utilizzato durante la sintesi. Si è dimostrato che i materiali di tipo M41S preparati con fumo di silice possiedono una stabilità termica significativa almeno fino a 850°C mentre gli stessi materiali, preparati con TEOS, collassano completamente ad una temperatura di calcinazione pari a 750°C. Nonostante ciò, i materiali preparati con TEOS ed utilizzati per questo confronto hanno esattamente lo stesso spessore delle pareti e sono prodotti nelle stesse condizioni idrotermali dei corrispondenti materiali preparati con fumo di silice. Confrontando mesostrutture esagonali con spessore delle pareti simile, si è osservata la seguente scala di stabilità: KIT-1 (silice colloidale), MCM-41 (fumo di silice) > FSM-16 (silicato con struttura a strati) > MCM-41 (TEOS), HMS (TEOS). Sebbene anche la SBA-15 sia preparata con TEOS, essa mostra una stabilità termica molto più elevata della HMS e dell'MCM-41 sintetizzati con TEOS. Ciò può essere spiegato dal fatto che la SBA-15 possiede pareti dei pori tre volte più spesse.

È stato osservato che la deformazione strutturale dei campioni esaminati in seguito ad un trattamento idrotermale blando a 400 °C con un 25% di vapore alla pressione di 1 atm non segue percorsi diversi da quella del trattamento termico. La stabilità idrotermale è influenzata da tre fattori. Innanzi tutto, è dimostrato che materiali con pareti dei pori più spesse o molto polimerizzate risentono di meno di queste condizioni di trattamento con vapore. SBA-15 e KIT-1 possono quindi sopportare anche test di trattamento con vapore più severi in presenza di pressione autogena a 100°C (100% di umidità), laddove gli altri setacci molecolari vengono completamente distrutti. Si è osservato che la degradazione strutturale dell'MCM-48 (struttura cubica) è minore di quella dei materiali mesoporosi esagonali di tipo HMS, MCM-41 e FSM-16: ciò potrebbe essere conseguenza della differente struttura dei pori e della loro curvatura, il che si traduce in una minore affinità dell'acqua per l'MCM-48.

Non sembra possibile delineare un quadro omogeneo per quanto riguarda la stabilità meccanica. La mesoporosità risulta essenzialmente persa per tutte le mesostrutture nel momento in cui si raggiungono pressioni di pellettizzazione di circa 440 MPa. In ogni caso, queste strutture mesoporose ordinate mostrano una stabilità meccanica inferiore a quella delle zeoliti, a causa, probabilmente, della loro grande porosità e dell'assenza di una struttura cristallina stabilizzante.

La minore stabilità idrotermale dei setacci molecolari mesoporosi alluminosilicatici rispetto alle zeoliti è dovuta al loro carattere amorfo. Per aumentare le prestazioni di setacci molecolari mesoporosi, è stato profuso un notevole sforzo al fine di sintetizzare una nuova tipologia

di materiali, che combinasse i vantaggi delle due classi di setacci molecolari (mesoporosi e microporosi). Recentemente, sono stati riportati risultati molto interessanti sulla sintesi di zeoliti con unità strutturali primarie e secondarie sviluppate a partire da agenti strutturanti come nuclei ('nanocluster') di alluminosilicati (De Moor et al., 1999). Firouzi et al. (1997) hanno utilizzato con successo specie silicatiche oligomeriche con struttura a gabbia, disciolte in soluzione, per autoassemblare materiali mesoporosi. Liu et al. (2000) e Zhang et al. (2001) hanno preparato con successo mesostrutture alluminosilicatiche resistenti al vapore assemblate rispettivamente a partire da nuclei di zeolite Y e Beta. La superiore stabilità idrotermale degli alluminosilicati mesoporosi assemblati da nuclei zeolitici è stata comparata con i risultati ottenuti per altri materiali mesoporosi. Il materiale assemblato a partire da nuclei di zeolite Beta è risultato chiaramente stabile in acqua bollente per più di 300 h. In confronto, tutti gli altri materiali mesoporosi esaminati hanno fallito questo test. È risultato quindi chiaro che la stabilità idrotermale di questo materiale è la più elevata tra tutti i materiali mesoporosi esaminati ed è comparabile a quella della zeolite Beta. Anche la mesostruttura assemblata a partire da nanocluster di zeolite Y ha conservato una struttura esagonale ben ordinata durante un trattamento con vapore (20% v/v) a 800 °C mentre altri materiali mesoporosi sono completamente collassati nelle medesime condizioni. È stata anche sviluppata una nuova metodologia generale per la produzione di un nuovo tipo di materiali mesoporosi con pareti semicristalline a carattere zeolitico. Questa procedura prevede una cristallizzazione secondaria allo stato solido (promossa da uno strutturante) di zeolite a

partire da SBA-15 amorfa. Le pareti, inizialmente amorfe, del materiale mesoporoso vengono progressivamente trasformate in nanoparticelle cristalline ottenendo una maggiore stabilità idrotermale (On et al., 2002). Ma su questa materia c'è ancora molto da studiare.

CAPITOLO 2

MATERIALI MESOPOROSI: FUNZIONALIZZAZIONE

2.1 Introduzione

È noto che le varie morfologie di materiali mesoporosi possiedono notevoli potenzialità applicative nell'ambito della catalisi, dell'adsorbimento e delle nanotecnologie. Gli orizzonti di ricerca aperti dalle nanotecnologie sono certamente molto promettenti per la scienza e l'ingegneria dei materiali. Le nanoscienze hanno avuto origine, in realtà, dall'industria elettronica, che ha subito uno sviluppo notevole a causa della velocissima espansione del personal computer, strumento ormai fondamentale in tutti gli aspetti della vita moderna. C'è stata quindi una notevole pressione sociale per la miniaturizzazione dei componenti elettronici – la regola era “prestazioni migliori su superfici di silicio semi-conduttore più piccole”. Questo approccio alle nanoscienze “dall'alto verso il basso” è quindi il risultato delle richieste dell'industria elettronica.

Dall'altro lato, i fisici sono riusciti a costruire microscopi a forza atomica e ad effetto tunnel, che permettono lo studio di unità elementali isolate come atomi, particelle o molecole. Risultati significativi e spettacolari sono stati ottenuti dagli studi effettuati in questo campo. Di conseguenza, l'esplorazione del “nano-mondo”,

corrispondente ad importanti scoperte come il transistor a singolo elettrone, rappresenta un secondo aspetto delle nanoscienze, caratterizzato da un approccio “dal basso verso l’alto”. In ogni caso, questo secondo approccio era, di fatto, inizialmente ristretto allo studio delle specifiche proprietà di unità elementali isolate conosciute come “nanostrumenti” (nanotool).

L’approccio dal basso verso l’alto non è più limitato allo studio di atomi e molecole isolate, ma comprende anche la possibilità di costruire nanodispositivi a partire da nanostrumenti. I nanostrumenti sono entità ben definite di dimensione nanometrica, come molecole, complessi, particelle o “cluster”. Di conseguenza, l’approccio dal basso verso l’alto risulta conveniente anche per chimici che si occupano di sintesi di materiali. La sintesi e lo studio di nanostrumenti potenziati con determinate proprietà (fisiche o chimiche) costituisce la base di qualunque ricerca legata alle nanoscienze. Lo studio delle proprietà dei nanostrumenti è uno stadio molto importante per lo sfruttamento delle possibilità della nanoscienza, tenendo presente che le proprietà fisiche sono fortemente dipendenti dalla scala di osservazione, che può essere nanometrica o micrometrica. Comunque, il nanostrumento isolato non è un materiale: in assenza di assemblaggio e strutturazione, esso rimarrà una curiosità da laboratorio. I nanostrumenti sono solo uno stadio nella realizzazione dei nanomateriali. I progressi della chimica sintetica permettono di estendere il campo di applicazione dei nanostrumenti.

Un altro ruolo della chimica dei materiali nelle nanoscienze consiste nel trovare modi in cui i nanostrumenti possono essere assemblati in nanomateriali con proprietà ben definite. Esiste una grande varietà di

nanomateriali. In aggiunta ai materiali risultanti dalla chimica delle superfici applicata a vari supporti, che sono studiati intensivamente e sono sfruttabili in molte applicazioni, possiamo quindi menzionare:

- (i) I nanocompositi, che corrispondono ad assemblaggi nei quali il nanostrumento è incluso in una matrice di silice, ossidi o polimeri, e la matrice consente l'operatività dei materiali.
- (ii) Materiali nanostrutturati, che corrispondono ad una singola fase nella quale il nanostrumento è legato covalentemente alla matrice. I materiali nanostrutturati presentano proprietà di auto-assemblaggio.

I silicati mesostrutturati consentono l'allocazione di funzioni chimiche nello spazio a livello nanometrico. Vale la pena notare che il concetto di allocazione spaziale delle funzioni chimiche è irrilevante nella chimica molecolare e nella chimica della coordinazione. Tale concetto esiste invece già da tempo nell'ambito della scienza dei materiali (basti pensare ai cosiddetti “smart materials”, o materiali intelligenti), dove veniva inizialmente applicato ad una scala di miniaturizzazione differente. Per quanto riguarda i silicati mesostrutturati, abbiamo già visto come questi materiali siano ottenuti da una policondensazione di tipo sol-gel in presenza di aggregati micellari di surfattante, che agiscono come strutturanti (Figura 1).

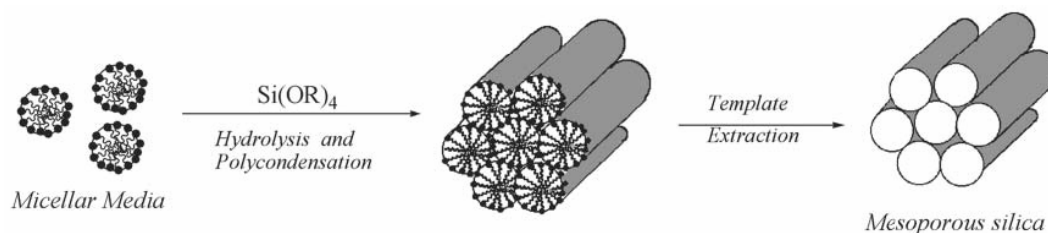


Figura 1 – Procedura schematica per la formazione di silice mesoporosa

Dopo l'eliminazione del surfattante, i materiali sono caratterizzati da un ordine a lungo raggio ed esibiscono un'elevata area superficiale con una stretta distribuzione della dimensione dei pori, la quale è controllata dal surfattante.

Numerosi scienziati hanno studiato la funzionalizzazione di questi materiali, al fine di renderli adatti per applicazioni come la catalisi (Maschmeyer et al., 1995), la separazione (Salesch et al., 2002), il rilevamento chimico (Mercier et al., 1997), l'alloggiamento di composti inclusi, il setacciamento molecolare (Zhang et al., 1996), nonché per lo sfruttamento di proprietà fisiche nei campi dell'ottica, del magnetismo, della conducibilità elettrica, ecc.

Di seguito viene descritto lo stato dell'arte relativo ai processi di funzionalizzazione delle silici mesostrutturate. Le diverse tipologie di modificazione sono state raggruppate in tre classi:

- funzionalizzazione dei canali del sistema poroso;
- funzionalizzazione della struttura;
- funzionalizzazione dei canali del sistema poroso e della struttura.

2.2 Funzionalizzazione dei canali del sistema poroso

Ci sono due approcci sintetici principali per la funzionalizzazione dei canali del sistema poroso. Il primo consiste in un impianto (grafting) post-sintetico di un organotrialcossisilano $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ sulla superficie dei pori (Price et al., 2000) di una silice mesostrutturata (Figura 2)

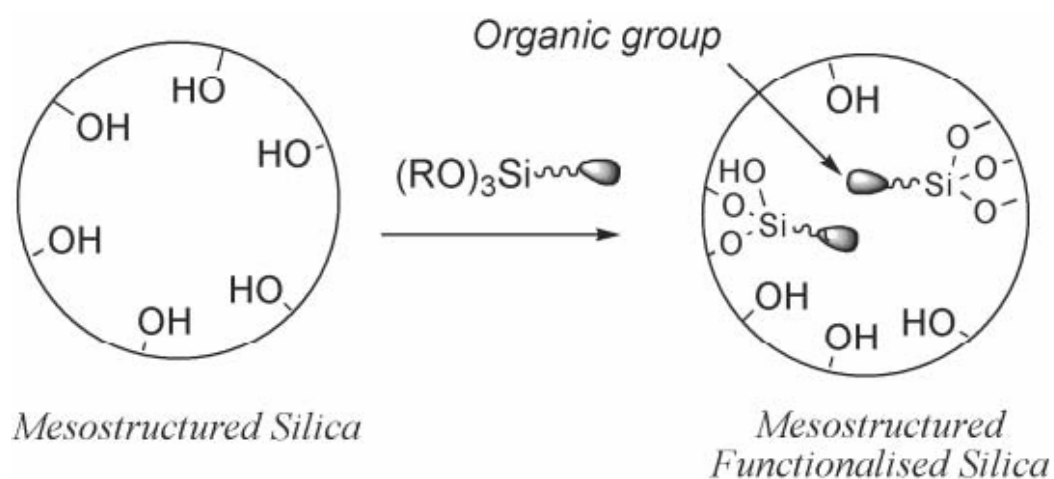


Figura 2 – Superfici funzionalizzate organicamente per grafting

Questo metodo, utilizzato molto spesso, è del tutto generale e consente l'introduzione di una grande varietà di gruppi funzionali grazie ai silanoli reattivi superficiali. In ogni caso, tale metodo non permette né il controllo del caricamento, né la distribuzione dei gruppi funzionali organici (Walcarius et al., 2003), che dipendono da diversi parametri, come il numero di gruppi silanologici (SiOH) residui di superficie, la diffusione dei reagenti attraverso i canali dei pori e i fattori sterici.

Inoltre, la procedura di grafting porta ad una diminuzione del volume dei pori e della superficie specifica.

Il secondo metodo, che consiste in una “sintesi diretta”, supera le restrizioni principali del metodo post-sintesi. Esso consiste in una co-idrolisi e policondensazione di tetraetilortosilicato (TEOS) con un organotrietossisilano $\text{RSi}(\text{OEt})_3$ in presenza di un agente strutturante (Corriu et al., Chem. Commun., 2001, 1116) (Figura 3).

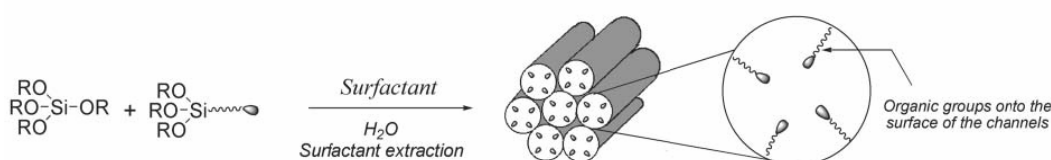


Figura 3 – Preparazione diretta di un materiale mesoporoso ibrido con superfici funzionalizzate organicamente

Questo metodo a stadio unico consente il controllo del caricamento dei gruppi organici, così come la loro regolare distribuzione all'interno dei canali del sistema poroso (Corriu et al., 2000). Comunque, esistono alcune restrizioni anche per questo metodo. Infatti, questo metodo presuppone che il gruppo organico dell'organotrialcossisilano sia abbastanza lipofilo da penetrare il nucleo delle micelle e che allo stesso tempo non sia troppo ingombrante (al fine di evitare l'esplosione della micella stessa).

Utilizzando l'approccio di “sintesi diretta”, è stata introdotta una notevole varietà di gruppi organici sulla superficie dei canali del sistema poroso, mantenendo comunque una distribuzione uniforme

nella dimensione dei pori. In Figura 4 sono stati selezionati alcuni esempi di materiali ibridi preparati con questo metodo, i quali contengono gruppi organici che sono stati successivamente modificati.

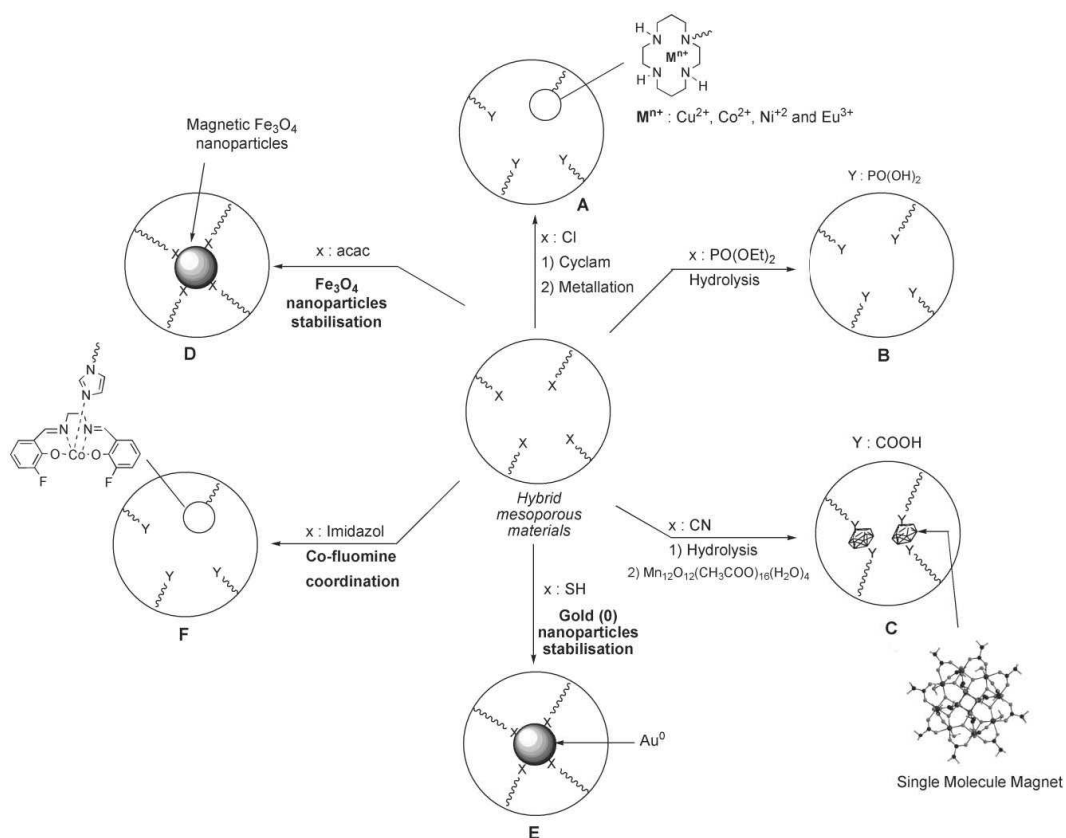


Figura 4 – Alcuni esempi di modificazioni chimiche di gruppi organici all'interno dei canali del sistema poroso

Gruppi mercaptopropilici (Guari et al., Chem. Mater., 2003), cianopropilici (Folch et al., 2004), cloropropilici (Corriu et al., Chem. Mater., 2004), difenilfosfinopropilici (Corriu et al., 1999), dietilfosfonatopropilici (Corriu et al., Chem. Commun., 2001, 763) e imidazolici (Corriu et al., J. Mater. Chem., 2002) sono stati introdotti in grande quantità in silici mesoporose. Tutti i materiali ottenuti (ad

eccezione di quelli contenenti gruppi fosfinici, che hanno una struttura disordinata “worm-like”) possiedono una struttura esagonale, così come mostrato dalla micrografia TEM e dallo spettro XRD in Figura 5.

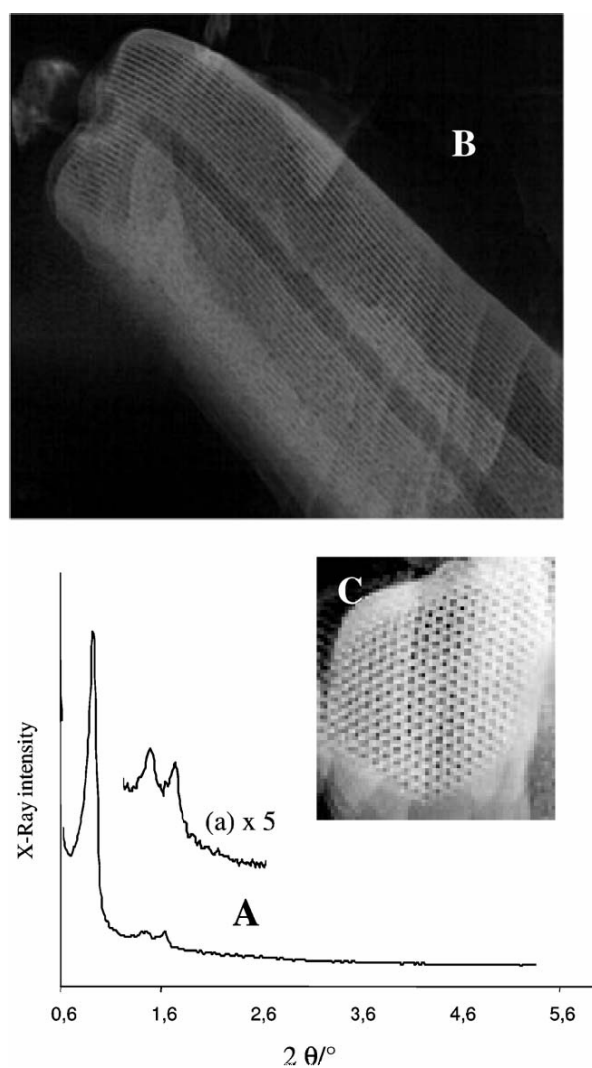


Figura 5 – Spettro XRD (A) per un materiale mesoporoso contenente gruppi fosfonatici e immagini TEM (in direzione parallela (B) e perpendicolare (C) ai canali)

Le caratteristiche di questi materiali sono molto simili a quelle di una silice di tipo SBA-15 (Margolese et al., 2000). In ogni caso, i diametri dei pori sono più piccoli a causa della funzionalizzazione dei canali del sistema poroso.

Consideriamo, adesso, come le trasformazioni chimiche all'interno dei canali di questi materiali permettano l'introduzione di una grande varietà di funzioni chimiche che ne espandono considerevolmente le potenzialità. Ciò può essere illustrato con i seguenti esempi:

- (i) L'introduzione diretta di ioni fotoluminescenti (Eu^{III}) all'interno di una silice contenente gruppi a base di ossido di fosfina (Corriu et al., Chem. Commun., 2001, 1116) è stata effettuata con successo grazie alla presenza di gruppi chelanti (i gruppi a base di ossido di fosfina si ottengono dall'ossidazione quantitativa dei gruppi fosfinici all'interno del materiale (Corriu et al., Chem. Commun., 2001, 1116)).
- (ii) I gruppi fosfonatici e cianici sono stati trasformati rispettivamente in gruppi fosfonici e carbossilici (Folch et al., 2004) (Figura 4) tramite idrolisi acida. Tali gruppi funzionali hanno consentito l'incorporazione, per esempio, di vari sali di metalli di transizione, che possono aggiungere nuove proprietà fisiche al sistema. Questi gruppi funzionali hanno anche consentito l'incorporazione di nanoparticelle metalliche: ad esempio, è stata ottenuta la formazione di nanoparticelle di Mn_3O_4 dalla termolisi di un cluster magnetico $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$ ancorato alla silice mesoporosa funzionalizzata con gruppi $-\text{CO}_2\text{H}$ (Folch

et al., 2004); è stato anche possibile ottenere il controllo della crescita di nanoparticelle o “nanobastoncelli” (nanorod) di indio ed ossido di indio grazie ai gruppi fosfonatici contenuti all’interno di silici mesoporose ordinate (Guari et al., New J. Chem., 2003).

- (iii) Gruppi acetilacetonatopropilici, introdotti nei canali del sistema poroso per sintesi diretta, hanno consentito la crescita e l’organizzazione di nanoparticelle di Fe_3O_4 ottenendo, come prodotto finale, una silice magnetica (Matsura et al., 2004). È stato dimostrato che la funzionalizzazione della silice ha giocato un ruolo cruciale nella sintesi di nanocompositi contenenti Fe_3O_4 .
- (iv) Silici mesoporose funzionalizzate con gruppi mercaptopropilici sono molto adatte per l’adsorbimento degli ioni di metalli pesanti (in particolare, Hg^{2+}) (Lim et al., 1998); esse sono state anche utilizzate nell’ambito della catalisi (Bossaert et al., 1999) dopo la trasformazione dei gruppi SH in gruppi sulfonici acidi. In aggiunta a queste applicazioni, è stato dimostrato che i canali esagonali della silice mesoporosa funzionalizzata con gruppi mercaptopropilici sono siti efficaci per la stabilizzazione di nanoparticelle di oro (0) con una stretta distribuzione delle dimensioni correlata direttamente alla distribuzione della dimensione dei pori (Guari et al., Chem. Mater., 2003).
- (v) È stata ottenuta una immobilizzazione regolare di Co-fluomina all’interno di silice mesoporosa attraverso la

coordinazione del cobalto con gruppi imidazolic (Figura 6) (Corriu et al., J. Mater.Chem., 2002), covalentemente agganciati alla matrice di silice con lo scopo di preparare materiali adatti alla cattura di ossigeno. Per questo studio sono state investigate entrambe le procedure (ossia, impianto e sintesi diretta) per ottenere materiali mesoporosi ibridi contenenti elementi coordinanti. I materiali preparati in base alla seconda procedura sono risultati più adatti per l'adsorbimento di ossigeno. Da un altro punto di vista, questo risultato rappresenta la prova del fatto che i materiali preparati per sintesi diretta presentano una distribuzione maggiormente regolare dei gruppi organici rispetto a quelli ottenuti per impianto post-sintesi. Infatti, nel primo caso, esiste la possibilità di formazione di un complesso μ -superossido (Figura 6), che non può formarsi se i centri di Co sono distribuiti irregolarmente.

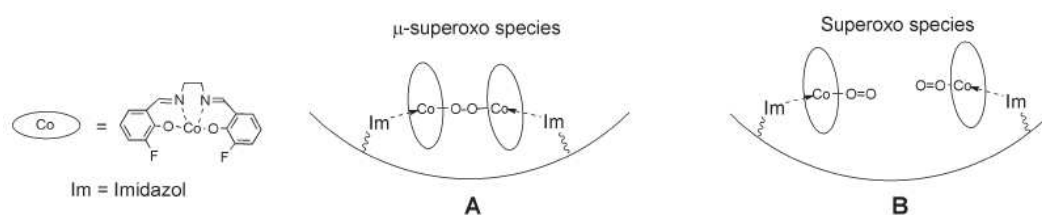


Figura 6 – Adsorbimento di O₂ su Co-fluomina immobilizzata su silice per sintesi diretta (A) e per impianto (B)

Un altro esempio che mostra la regolare distribuzione dei gruppi organici è dato dalla post modificazione di silice mesoporosa ordinata

contenente gruppi cloropropilici con 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam). Successivamente, sono state ottenute complessazioni di sali di rame(II), cobalto(II), nichel(II) ed europio(II) sfruttando le unità di cyclam localizzate all'interno dei canali del sistema poroso, dando luogo a complessi metalloⁿ⁺-cyclam in rapporto 1:1 (Corriu et al., Chem. Mater., 2004).

Tutti questi esempi mostrano che la funzionalizzazione dei canali del sistema poroso, seguita da adeguate trasformazioni chimiche, può portare a materiali che presentano una notevole varietà e flessibilità di proprietà.

2.3 Funzionalizzazione della struttura

Nel 1999, diversi gruppi hanno indipendentemente riportato la sintesi di una nuova classe di materiali mesoporosi ibridi organici-inorganici (Inagaki et al., 1999; Melde et al., 1999; Asefa et al., 1999; Yoshina-Ishii et al., 1999). Questi materiali sono formati dall'idrolisi e policondensazione di silsesquiossani collegati tra loro, di formula generale $[(R'O)_3Si]_mR$ ($m \geq 2$), in presenza di un agente strutturante. I materiali risultanti, denominati organosilici mesoporose periodiche (PMO), sono innovativi in quanto si possono individuare frammenti organici legati covalentemente all'interno della struttura.

I primi esempi di questo tipo hanno mostrato che l'introduzione di unità organiche nella struttura della silice è possibile per spaziatori organici semplici e piccoli. In questo modo, la policondensazione idrolitica di bi(alcossisilil)metano (Asefa et al., 2000), etano (Inagaki

et al., 1999), etene (Asefa et al., 1999), acetilene (Yoshina-Ishii et al., 1999), benzene e derivati del benzene (Yoshina-Ishii et al., 1999) dà luogo a materiali mesoporosi ibridi notevolmente ordinati. È stata studiata la policondensazione idrolitica del bi(trialcossisilil)etano (BTAE) in un ampio intervallo di pH e in presenza di diversi surfattanti (cationici (Asefa et al., 2000), dicationici (Liang et al., 2005), neutri (McInall et al., 2001) ed oligomerici non ionici (Guo et al., 2003)). Sono stati, inoltre, profusi notevoli sforzi per ottenere PMO molto ordinati e con pori molto grandi partendo da BTAE, in modo da estenderne il campo applicativo alla biocatalisi (Guo et al., 2003).

Sono stati investigati in maniera esaustiva anche materiali contenenti gruppi di legame aromatici, svolgendo studi strutturali particolarmente interessanti (Bion et al., 2003). Inagaki ha dimostrato che è possibile ottenere organosilici mesoporose periodiche con pareti dei pori che esibiscono periodicità strutturale dovuta a interazioni π - π tra i gruppi fenilenici di legame (Inagaki et al., 2002).

Sono pressoché illimitate le possibilità di progettare nuovi PMO con proprietà specifiche, a condizione di trovare metodi adatti alla preparazione di precursori di legame (ponti) appropriati.

Alcune potenziali proprietà di alcuni PMO sono già state riportate in letteratura. Recentemente, sono state preparate organosilici mesoporose con ponti di tiofene (Figura 7a) dotate di pori molto larghi. La sintesi è stata condotta in ambiente acido utilizzando P123 come strutturante sopramolecolare (Morell et al., 2005). I PMO con ponti tiofene potrebbero essere di notevole interesse per applicazioni

elettrochimiche o particolari applicazioni in sensoristica. Si è anche riuscito ad incorporare nelle pareti dei pori unità bipiridiniche (Figura 7b), che sono note per la loro proprietà di accettori di elettroni e per la loro responsività foto e termocromica (Alvaro et al., 2001).

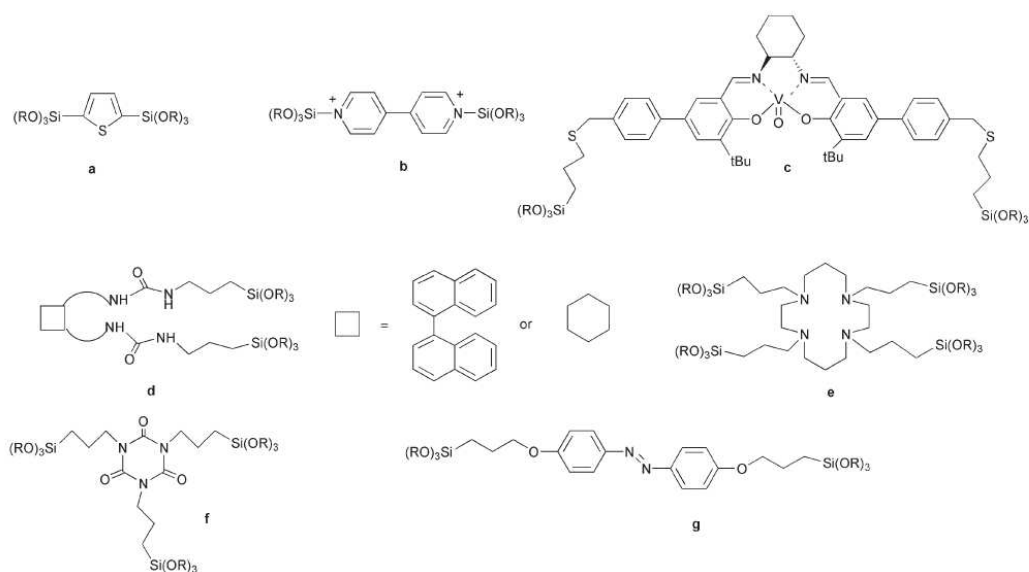


Figura 7 – Alcuni esempi di precursori-ponte sililati

Un obiettivo interessante è rappresentato dall'incorporazione nelle pareti dei pori di unità organiche chirali, che potrebbero consentire nuovi tipi di sintesi asimmetriche e separazioni chirali. Un'organosilice mesostrutturata periodica chirale è stata preparata per co-idrolisi e policondensazione di TEOS ed un complesso salino chirale vanadilico dando luogo alla formazione di due gruppi terminali trietossisililici agganciati al legante (Figura 7c) in presenza di bromuro di cetiltrimetilammonio in ambiente alcalino (Baleizao et al., 2003). Questo solido induce una enantioselettività del 30% nella cianosililazione della benzaldeide e dimostra di essere un catalizzatore estremamente stabile. Con le stesse finalità sono stati realizzati anche

dei PMO con unità chirali binaftiliche e cicloesiliche incorporate nella struttura (Figura 7d). I solidi prodotti esibiscono attività ottica e discriminazione enantioselettiva.

Sono da considerarsi interessanti anche quei materiali ibridi capaci di instaurare legami forti di tipo chelante con cationi, in quanto tali sistemi presentano proprietà fisiche (ottiche, elettriche o magnetiche, per esempio) variabili in funzione della natura del sale. Essendo note le proprietà chelanti del cyclam (1,4,8,11-tetraazaciclododecano) nei confronti dei metalli di transizione (Bernhardt et al., 1990), sono stati preparati, in presenza di un agente strutturante, materiali ibridi contenenti nella propria struttura molecole di cyclam (Figura 7e) (Corriu et al., Chem. Commun., 2002).

La formazione di complessi-ponte Cu^{II} -cyclam o Co^{II} -cyclam è ottenuta per incorporazione diretta di CuCl_2 o CoCl_2 nel materiale ibrido, e risulta come tutte le molecole di cyclam allocate nella struttura siano accessibili ed abbiano conservato le loro proprietà chelanti. (Figura 8) (Corriu et al., 2003).

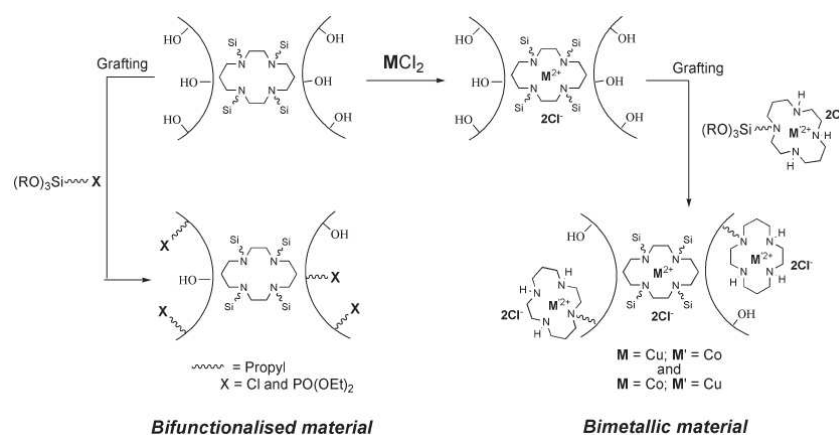


Figura 8 – Preparazione di materiali mesoporosi bifunzionalizzati per modificazione delle superfici

Si è riuscito, inoltre, ad incorporare nella struttura atomi di Eu^{III} , che presentano un centro luminescente, e di Gd^{III} , noto per le sue proprietà magnetiche.

Olkhovyk et al. (2005) hanno descritto recentemente la preparazione di PMO con gruppi-ponte eterociclici di notevoli dimensioni (Figura 7f). L'introduzione di questi gruppi chelanti nella struttura della silice rende questi materiali interessanti come adsorbenti di ioni di metalli pesanti, così come già evidenziato per gli ioni di mercurio.

Bisogna citare, infine, l'immobilizzazione, nelle pareti dei pori della silice, di molecole fotocromatiche di azobenzene, in quanto questi materiali potrebbero trovare applicazioni come "switch" ottici o come periferiche ottiche per l'immagazzinamento dei dati. Questo risultato si ottiene per mezzo della co-idrolisi e policondensazione di 4,4'-[(triisopropossilil)-propilossi]azobenzene e TEOS (Figura 7g) (Besson et al., J. Mater. Chem., 2005). Si è dimostrato come, in questo caso, avvenga una parziale e reversibile isomerizzazione trans-cis delle unità-ponte di azobenzene localizzate all'interno della struttura del materiale mesoporoso: ciò avviene nonostante entrambe le estremità della molecola siano agganciate alla matrice silicea.

2.4 Funzionalizzazione dei canali del sistema poroso e della struttura

Il concetto di includere due diversi gruppi organici in un materiale mesoporoso, dove uno è terminalmente agganciato ai canali dei pori e l'altro è integrato nella struttura, è di notevole interesse perché apre la strada alla realizzazione di materiali interattivi – ossia, materiali che accoppiano due proprietà, una delle quali è localizzata nei canali dei pori e l'altra nella struttura, e ad una distanza nanometrica l'una dall'altra.

In questo modo, Asefa et al. (2001) hanno descritto i primi esempi di materiali mesoporosi periodici ibridi organici-inorganici preparati per sintesi diretta e contenenti sia gruppi-ponte etilenici nella struttura che gruppi vinilici terminali nei canali dei pori. Nello stesso periodo, Burleigh et al. (2001) hanno descritto una serie di PMO contenenti gruppi funzionali nei canali dei pori e gruppi-ponte di etano nella struttura. Yang et al. (2002), inoltre, hanno descritto la sintesi di materiali mesoporosi ibridi organici-inorganici bifunzionali contenenti gruppi-ponte fenilenici nella struttura e gruppi mercaptopropilici nei canali dei pori. È stata successivamente effettuata l'ossidazione dei gruppi SH in gruppi solfonici acidi al fine di ottenere siti catalitici attivi.

Nella sezione precedente, è stata descritta la preparazione di materiali ibridi mesoporosi contenenti complessi-ponte costituiti da un metallo (Cu^{II} , Co^{II} , Eu^{III} , Gd^{III}) e da cyclam all'interno della struttura della silice (Corriu et al., 2003). L'impianto di un complesso metallo – N-

trietossisililpropilcyclam nei canali dei pori di questi materiali porta alla formazione di un materiale ibrido contenenti due sali di metalli di transizione chelati (ad esempio, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$ o $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Eu}^{\text{III}}$), uno localizzato all'interno della struttura, l'altro nei canali dei pori (Figura 8) (Corriu et al., 2003). In aggiunta, si è dimostrato che con questo metodo non avviene spostamento di un sale rispetto all'altro, confermando il controllo completo sulla chimica di coordinazione di questi materiali. Questo metodo, che può essere esteso a qualunque altro ione di metallo di transizione, costituisce una via per produrre materiali che accoppiano diverse proprietà come, ad esempio, magnetismo e fotoluminescenza.

È stato anche realizzato l'impianto di altri precursori funzionalizzati ($\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{-}$, $\text{Si}(\text{OR})_3$ e $(\text{EtO})_2\text{PO}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OR})_3$) nei canali dei pori di materiali contenenti molecole di cyclam all'interno della struttura silicea (Figura 8) (Corriu et al., Chem. Commun., 2002).

È stata anche realizzata con successo una preparazione, in un unico stadio, di materiali bifunzionali contenenti un gruppo funzionale [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{-}$, $(\text{EtO})_2\text{PO}(\text{CH}_2)_3\text{-}$ e $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{-}$] nei canali dei pori e complessi metallo di transizione-cyclam nella struttura (Thieuleux, 2002). Tali materiali mesoporosi bifunzionali sono stati preparati secondo lo schema di Figura 9.

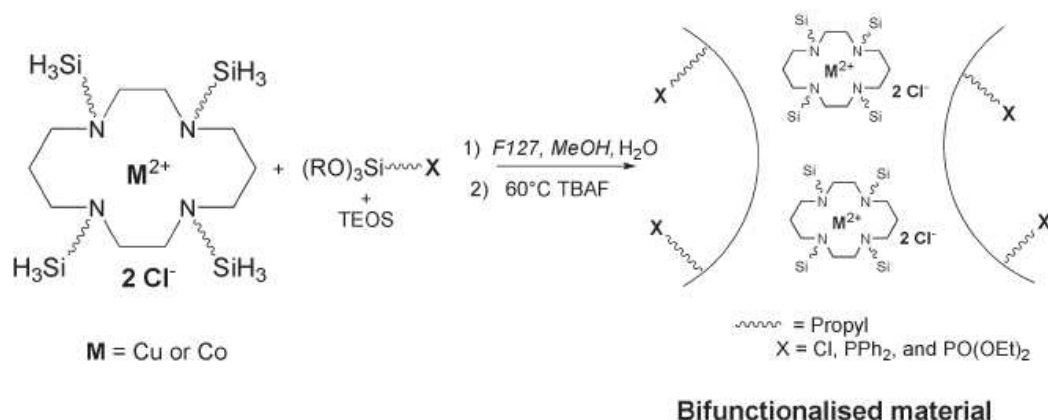


Figura 9 – Preparazione in un unico stadio di un materiale mesoporoso bifunzionale

Recentemente è stato realizzato un materiale contenente nella struttura un cromoforo piuttosto grande (un sale di fosfonio legato con azobenzene) e gruppi mercaptopropilici in grado di stabilizzare nanoparticelle di oro (0) nei canali dei pori della silice mesoporosa (Figura 10) (Besson et al., Chem Commun., 2005).

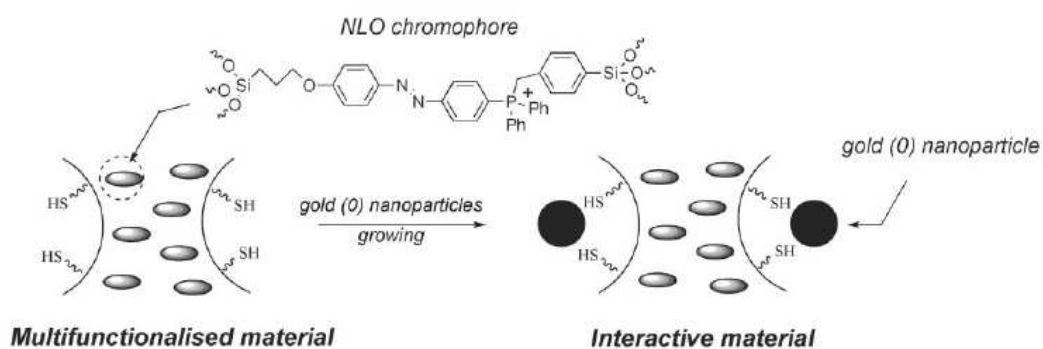


Figura 10 – Materiale contenente gruppi NLO nella struttura e nanoparticelle di oro (0) nei canali dei pori

Materiali di questo tipo vengono utilizzati con successo nell'ambito dell'ottica non lineare (NLO) (Anceau et al., 2003).

L'immagine TEM di Figura 11 mostra che le dimensioni delle nanoparticelle di oro sono simili alle dimensioni dei pori del materiale ospitante.

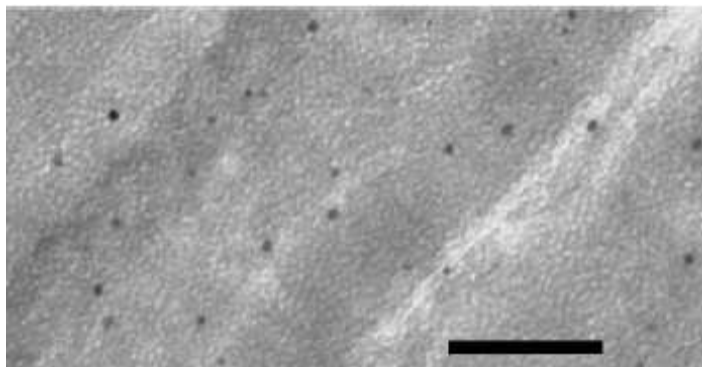


Figura 11 – Immagine TEM di un materiale contenente gruppi per NLO nella struttura e nanoparticelle di oro(0) nei canali dei pori.

Barra di scala = 100 nm

In definitiva, la metodologia “liquid crystal templating” (LCT, vedi par. 1, Capitolo 1) potrebbe rappresentare una via generale per ottenere materiali dotati di proprietà interattive tra loro.

CAPITOLO 3

ADSORBIMENTO IN MATERIALI MICRO E MESOPOROSI

3.1 Il fenomeno dell'adsorbimento

L'adsorbimento è un processo in cui componenti di una fase fluida (gassosa o liquida) - detti adsorbati - sono trasferiti sulla superficie di un solido - detto adsorbente. Tra i componenti della fase fluida e il solido si instaurano delle forze di attrazione che conducono alla formazione di strati molecolari di adsorbato sulla superficie di adsorbente.

In un solido poroso il numero di strati molecolari che si possono formare sulle pareti interne dei pori è limitato dal diametro delle aperture di accesso o dalla distanza tra le pareti dei pori stessi. Quando si forma un solo strato molecolare di gas adsorbito, la forza di attrazione tra il gas e la superficie solida diminuisce progressivamente con il grado di copertura della superficie, a causa dell'interazione tra le molecole adsorbite, e della disuniformità della superficie stessa. Quando si formano più strati molecolari di gas adsorbito, le forze di attrazione vanno progressivamente riducendosi negli strati successivi.

Quando le forze di attrazione sono deboli (essenzialmente forze di Van der Waals) si parla di adsorbimento fisico. Oltre queste, possono aversi forze più intense di attrazione tra un gas e un solido, aventi come conseguenza la formazione di composti superficiali a vari

rapporti stechiometrici. Questo tipo di adsorbimento prende il nome di adsorbimento chimico o *chemiadsorbimento*.

Il chemiadsorbimento ha un carattere altamente specifico, può essere limitato a punti particolari sulla superficie del solido ed avviene lentamente a basse temperature, contrariamente all'adsorbimento fisico. Esso però non deve essere confuso con le vere reazioni stechiometriche tra un gas e un solido, nelle quali si ha la scomparsa del solido originale. La quantità di gas adsorbita da un solido in condizioni di equilibrio può essere espressa sia come percentuale in peso che come massa o volume di gas (ridotto in questo caso a condizioni normali), per unità di massa del solido privo di gas.

Per la rappresentazione dei dati di adsorbimento sono di uso comune le isoterme di adsorbimento, nelle quali si riporta il volume del gas adsorbito in funzione della pressione parziale, a temperatura costante.

Le isoterme di adsorbimento sono state classificate in cinque tipologie (Brunauer *et al.*, 1938), come rappresentato in Figura 1, in ciascuna delle quali si riporta, a temperatura costante, il volume del gas adsorbito (in condizioni normali) per unità di massa di adsorbente V , in funzione della saturazione relativa del gas adsorbito x (con $x = p/p^\circ$ in cui p° è la tensione di vapore del fluido adsorbito allo stato di liquido puro).

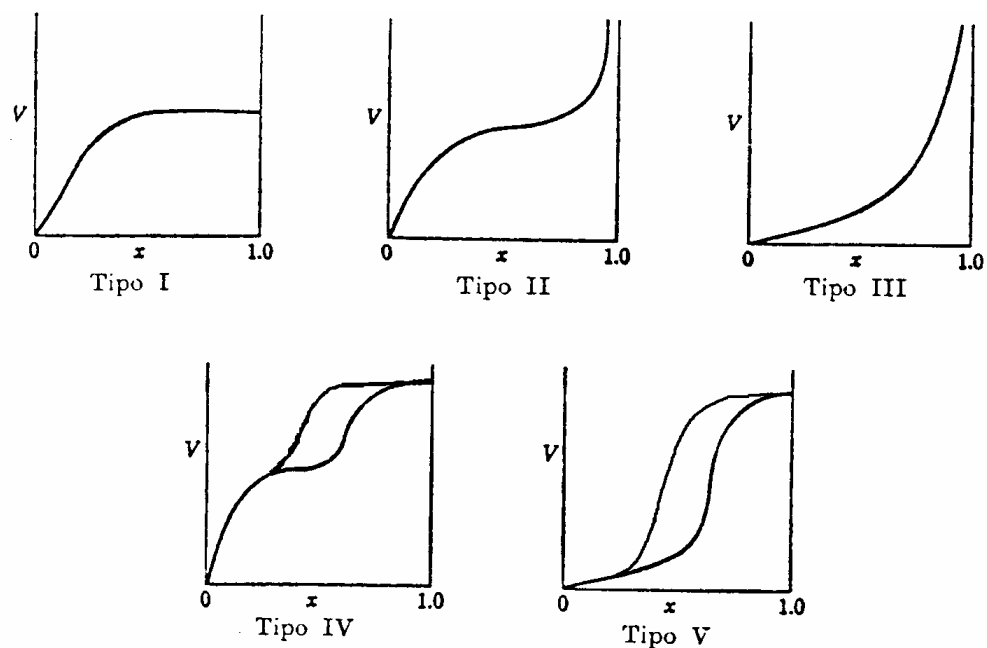


Figura 1 – Tipologie di isoterme di adsorbimento

L'isoterma di tipo I è iperbolica e tende ad un valore costante asintotico per la saturazione relativa unitaria. La spiegazione di questo comportamento sta nel fatto che l'adsorbimento è limitato ad un solo strato monomolecolare oppure nel fatto che i pori sono talmente piccoli da permettere l'accesso alle molecole di adsorbato ma non la formazione di uno strato ben definito delle stesse sulla superficie interna dei pori: in questo secondo caso, il meccanismo di adsorbimento consiste in un riempimento disordinato dei pori con molecole di adsorbato (pore filling).

Per il tipo II l'isoterma ha una forma ad S e tende all'infinito con il tendere all'unità della saturazione relativa. La spiegazione di questo comportamento sta nella formazione di uno strato plurimolecolare di spessore indefinito.

Per il tipo III la curvatura delle isoterme di adsorbimento è sempre rivolta verso l'asse delle ordinate. La quantità di gas adsorbita aumenta senza limiti al tendere all'unità della saturazione relativa. In questo caso, come nel secondo tipo, è possibile la formazione di uno strato di spessore indefinito. L'andamento della curva può essere giustificato dal fatto che il calore di adsorbimento del primo strato è inferiore a quello della condensazione normale, a causa delle interazioni che hanno luogo nel primo strato. Andamenti di questo tipo sono frequenti nel caso in cui l'adsorbato sia acqua.

Il tipo IV, caratteristico delle silici porose mesostrutturate, è analogo al tipo II per valori medi e bassi della saturazione relativa, ma per valori quasi unitari di quest'ultima tende ad un massimo finito. Il tipo IV presenta, inoltre, il caratteristico fenomeno della condensazione capillare: la quantità massima adsorbita corrisponde al riempimento completo dei capillari con la fase liquida dell'adsorbato. La condensazione capillare è generalmente accompagnata da episodi di isteresi. Esistono quattro tipologie differenti di isteresi, che vengono identificate con la sigla H_n , dove n varia tra 1 e 4 (Gregg et al., 1997).

Il tipo V è analogo al tipo III per valori medi e bassi della saturazione relativa, ma tende ad un valore massimo per saturazione relativa unitaria. Anche questo comportamento è spiegato dalla condensazione capillare e dalla formazione di una fase liquida nei pori all'aumentare della pressione relativa.

Generalmente il processo di adsorbimento è adoperato per la rimozione di specie gassose presenti in bassa concentrazione nella miscela trattata, condizioni che rendono difficilmente applicabili altri

processi quali assorbimento o combustione sia termica che catalitica. In particolare l'adsorbimento sostituisce i processi di combustione in presenza di inquinanti difficilmente combustibili, oppure quando la loro combustione produce inquinanti secondari.

Tali applicazioni sfruttano la capacità del solido di catturare selettivamente alcuni componenti della miscela trattata, sulla base di :

- differenze di polarità (sono in gioco forze di natura elettrostatica);
- differenze di peso molecolare (componenti aventi peso molecolare più elevato avranno una maggiore temperatura di ebollizione, per cui, condensando prima, si depositeranno preferenzialmente sulla superficie del solido);
- differenze di dimensioni (meccanismo che si basa sulla geometria delle particelle e in cui il solido ha la funzione di setaccio molecolare).

Essendo l'adsorbimento un processo superficiale il materiale solido adsorbente deve presentare un'elevata superficie specifica, essenziale per avere un'elevata area di contatto solido-fluido. Per realizzare tale processo sono necessarie particelle molto porose con aree superficiali di 300-3000 m²/g (Gregg e Sing, 1997).

Fino alla scoperta delle silice porose mesostrutturate, i materiali comunemente adoperati erano carboni attivi (nel 70% dei casi), gel di silice (5%), allumina attivata (5%) e zeoliti (20%).

I carboni attivi, data la loro idrofobicità, sono impiegati nella separazione di inquinanti organici da acqua e aria. Impregnati con Na₂S, sono anche utilizzati nella depurazione di correnti di uscita da inceneritori di rifiuti per la rimozione di vapori di mercurio.

Le zeoliti, invece, sono dotate di una superficie generalmente idrofila e canali regolari. Tali caratteristiche le rendono adatte ad essere impiegate come disidratanti e come setacci molecolari per separazioni basate sulla forma. La capacità di adsorbimento, (definita come massa di adsorbato/massa di adsorbente), da loro esibita risulta però generalmente bassa rispetto agli altri adsorbenti comuni.

Per le stesse applicazioni vengono utilizzati anche gel di silice e allumina attivata, che esibiscono in generale una maggiore capacità ma una minore selettività.

3.2 Adsorbimento su zeoliti

Nel 1932 McBain pubblicò una monografia sull'adsorbimento fisico, in cui si parlava della capacità di adsorbimento della cabasite verso molecole diverse dall'acqua (Breck, 1974). Egli adoperò una bilancia per determinarne con precisione la capacità di adsorbimento in funzione della pressione, rispetto a gas condensabili ed incondensabili (Gregg e Sing, 1997). Successivamente l'attenzione si spostò sullo studio strutturale, dal quale scaturì l'importanza che il volume molecolare delle particelle adsorbite poteva avere sull'adsorbimento, evidenziando la capacità di setacciamento molecolare della zeolite. Intorno al 1940 si ebbe un largo sviluppo nel campo della sintesi delle zeoliti, con lo specifico obiettivo di preparare adatti setacci molecolari. I primi successi si ebbero con l'ottenimento da parte di Barrer delle specie P e Q, dotate di una struttura identica a quella che

successivamente sarebbe stata denominata ZK-5 e la sintesi di un altro utile setaccio molecolare: l'analogo sintetico della mordenite.

Le specie sintetiche P e Q contengono rispettivamente BaCl_2 e BaBr_2 , che rimpiazzano molta acqua zeolitica. Quando il BaCl_2 viene rimosso dalla specie P si ottiene un eccellente setaccio molecolare, con proprietà analoghe alla cabasite ricca di calcio.

La ZK-5 fu, dunque, la prima zeolite sintetica, senza equivalenti naturali, ad essere preparata ed esaminata come setaccio molecolare. E' stata adoperata, per esempio, nella separazione di n-paraffine lineari da paraffine a catena ramificata, idrocarburi aromatici e cicloparaffine, permettendo l'ottenimento di un'elevata efficienza di separazione.

Importanti successi si ebbero anche con la sintesi della zeolite A (nei laboratori della Linde Air Products), e delle varianti sintetiche della faujasite (forma alluminosa: zeolite X; forma più silicea: zeolite Y).

Negli anni successivi, grazie soprattutto al contributo di numerosi lavori sperimentali, fu stabilita la possibilità di modificare le proprietà di setaccio molecolare di una zeolite, tramite scambio ionico. Per questo motivo furono realizzate le seguenti forme:

- Na-, Ca-, Ba-mordenite;
- Na-, Ca-chabazite;
- Na-, Ca-, K-A (denominate rispettivamente 4-A, 5-A, 3-A);
- Na-, Ca-X (denominate 13X e 10X).

I numeri indicano approssimativamente le dimensioni (in Å) che non devono essere superate dalle molecole ospiti, affinché possano entrare nei canali dei cristalli.

Lo scambio ionico si rivelò come la migliore modalità per realizzare strutture adatte ad ogni tipo di separazione. Infatti, i cationi scambiati, localizzati nelle finestre e canali della zeolite, a seconda delle loro dimensioni e del loro numero, sbarrano il passaggio alle molecole più grandi e lasciano passare quelle più piccole, in situazioni nelle quali, in mancanza del pre-scambio, entrambe le molecole verrebbero adsorbite.

È interessante e nel contempo molto esplicativa la definizione di zeolite data da Breck (1974): ... *“delle rigide spugne cristalline, capaci di imbevversi di grosse quantità di molecole di dimensioni e forma tali, da passare attraverso le loro superfici ed entrare nei pori intracristallini, ma incapaci di adsorbire molecole di dimensioni e forma sbagliate”* ...

La natura delle forze che entrano in gioco nei processi di adsorbimento effettuato con le zeoliti sono: le forze di van Der Waals, che dipendono dai dipoli indotti e dalle interazioni tra i dipoli indotti, e le forze elettrostatiche che includono polarizzazione e interazioni tra i dipoli. Le forze di Van der Waals dipendono dalla geometria della superficie dei micropori e solo marginalmente dalla natura chimica dell'adsorbente. Queste forze aumentano con la polarizzabilità delle molecole adsorbite, la quale è più o meno proporzionale al peso molecolare. Invece le forze elettrostatiche richiedono sia un campo elettrico sulla superficie, che una molecola da adsorbire dipolare. Chiaramente su una superficie non polare come è una zeolite puramente silicica, solo le forze di Van der Waals sono significative e, effetto setaccio a parte, le molecole sono adsorbite con un'affinità

proporzionale al peso molecolare, tramite le sole forze di Van der Waals.

La maggior parte delle zeoliti sono adsorbenti polari per la presenza del catione scambiabile, e le molecole dipolari come H_2O o NH_3 sono adsorbite in maniera più forte rispetto a specie non polari, di peso molecolare comparabile. Alla fine le molecole adsorbite possono essere rimosse per riscaldamento o riduzione della pressione.

Tra le applicazioni che prevedono la purificazione di correnti gassose (scopi ambientali), la più conosciuta è l'utilizzo della zeolite 4A nel trattamento di gas naturale per la rimozione di H_2S . La zeolite 13X è utilizzata invece per l'intrappolamento di vapori di mercurio, mentre la mordenite e la clinoptilolite sono usate per la rimozione di SO_2 , NO_2 e NO in correnti gassose a carattere acido.

Nella separazione di N_2 e O_2 dell'aria secca e libera di CO_2 , invece, zeoliti come mordenite, cabasite, Ca-A e faujasite, adsorbono principalmente N_2 rispetto a O_2 . Ciò accade per l'elevato momento quadripolare posseduto dall'azoto. Il processo illustrato è più economico di quello criogenico. Per il desorbimento di N_2 si adoperano processi basati su differenze di pressione (Lindox ed Unox).

L'adsorbimento e il desorbimento tramite gradienti di pressione è anche usato per la preparazione dell'idrogeno puro. Infatti nella corrente gassosa proveniente dallo "steam reforming" le impurezze CO , CO_2 , N_2 , H_2O , e CH_4 sono adsorbite dalle zeoliti meglio che H_2 . Da ricordare, infine, che accanto, alle separazioni in fase gassosa si sono sviluppati i "processi Sorbex", che prevedono l'adozione di zeoliti in separazioni in fase liquida usando una semplice torre di

adsorbimento a temperature e pressioni moderate. La torre è divisa in settori alimentati da una valvola rotatoria che controlla i flussi di alimentazione. Il sistema è a letto mobile e l'adsorbente solido è mosso in controcorrente alla fase liquida.

3.3 Adsorbimento su materiali mesoporosi

A partire dalla prima separazione gassosa utilizzando zeoliti, fatta da Barrer nel 1945, sono state proposte e realizzate molte altre applicazioni nelle quali zeoliti, sia naturali che sintetiche, eventualmente modificate, sono state utilizzate come materiali adsorbenti per separazioni o per rimuovere inquinanti presenti in fasi gassose (Kiricsi et al., 1999; Caputo et al., 2001; Corbo et al., 2001).

Anche se la separazione gassosa con tecnologia basata sull'adsorbimento è ormai diventata una delle principali operazioni unitarie dell'industria chimica, essa è ancora lontana dall'essere "matura". Sicuramente lo sviluppo di nuovi materiali con migliori proprietà adsorbenti ha segnato una svolta decisiva nella separazione gassosa basata sull'adsorbimento.

Ad esempio uno dei grossi limiti delle zeoliti è connesso al fatto che presentano volumi interni, dimensione dei pori e aree superficiali non sufficientemente elevati, laddove le silici mesopore superano questi limiti e in particolare le dimensioni dei pori sono ampiamente sufficienti rispetto all'ingombro sterico delle molecole da separare (Davis, 2001).

Le silici mesoporose funzionalizzate dato l'ampio volume dei pori, l'elevata superficie specifica e la specificità per determinate molecole e/o ioni sono state impiegate in processi di separazione sia in fase liquida che in fase gassosa.

Per l'adsorbimento in fase liquida esse sono state utilizzate per la rimozione di cationi e anioni metallici pesanti tossici; per la rimozione di radionuclidi e di solventi organici (Macquarrie, 1999).

Per l'adsorbimento in fase gassosa esse sono state utilizzate, ad esempio, per la separazione olefine/paraffine (Padin et al., 2000).

Per migliorare l'efficienza della separazione paraffine-olefine la tecnica più promettente sembra essere quella di funzionalizzare le superfici interne dei mesopori con cationi metallici, quali Ag o Cu, per ottenere una separazione per adsorbimento tramite complessazione- π (Padin et al., 2000; Takahashi et al., 2002). La separazione ottenuta mediante complessazione π è un particolare tipo di adsorbimento chimico, nel quale la miscela gassosa viene portata in contatto con una seconda fase che contiene l'agente complessante.

Il vantaggio dell'adsorbimento chimico è che i legami che si vengono a formare sono più forti di quelli dovuti alle sole forze di Van der Waals. Tali legami sono comunque sufficientemente deboli per essere successivamente rotti con semplici operazioni, quali innalzamenti della temperatura ed abbassamento della pressione.

Con la tecnica della complessazione π -greco, proposta per la prima volta nel 1941 (Gilliland et al., 1941), è possibile raggiungere elevate selettività nei confronti del composto da adsorbire.

In particolare Padin e Yang hanno mostrato che impregnando con ioni Ag^+ l'MCM-41 è possibile ottenere elevate selettività nella separazione etano/etilene. Inoltre Padin e i suoi collaboratori hanno mostrato come la cinetica dell'adsorbimento può dare un notevole contributo alla selettività complessiva dell'operazione. In generale è possibile affermare che tale cinetica dipende essenzialmente dalle interazioni tra diverse resistenze diffusionali (Ruthven, 1984).

Recentemente, Grande et al. (2004) hanno preparato campioni di SBA-15 funzionalizzata con Ag mediante impregnazione umida e li hanno impiegati nella separazione propano-propilene a diverse temperature (323, 343 e 373 K). In questo intervallo di temperature, la selettività del propilene rispetto al propano varia tra 13 e 22, e la capacità di adsorbimento massima della stessa olefina raggiunge valori abbastanza elevati (fino a 1.12 mmol/g). Inoltre, la diffusività di entrambi gli idrocarburi non sembra influenzata dall'introduzione di Ag nella struttura mesoporosa.

È possibile ottenere buoni risultati nella separazione propano/propilene anche utilizzando silici mesostrutturate non funzionalizzate con Ag. Recentemente, Newalkar et al. (2003) hanno rilevato le isoterme di adsorbimento di diversi idrocarburi leggeri su silice mesoporosa esagonale (HMS), verificando elevate capacità di adsorbimento e selettività per il propilene rispetto al propano. Il calore isosterico di adsorbimento del propilene è risultato, infatti, significativamente più elevato di quello relativo al propano, ed è, inoltre, comparabile con i valori generalmente riportati per sistemi basati sulla complessazione- π . L'origine dell'affinità della HMS per il

propilene rispetto al propano va ricercata, quindi, direttamente nella struttura del materiale stesso.

Per quanto concerne, più in generale, l'adsorbimento di idrocarburi, Van Bavel et al. (2005) hanno riportato le isoterme relative a diversi adsorbati (n-esano, n-eptano, c-esano, 3-metilpentano, 1-esene) su SBA-15 e PHTS (Plugged Hexagonal Templated Silica). I materiali di tipo PHTS si ottengono utilizzando un elevato rapporto $\text{TEOS}/\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ nella sintesi della SBA-15. In questo modo si generano nanocapsule microporose interne in parte dei canali. Questi materiali esibiscono un rapporto pori aperti / pori ostruiti controllabile, un volume dei micropori molto elevato, ed una stabilità superiore rispetto ad altri prodotti ottenuti per strutturazione micellare. Si è verificato come la presenza di ostruzioni nei materiali tipo PHTS influenzi la quantità di gas adsorbito a basse pressioni, la posizione dello step di condensazione capillare e la quantità totale di gas adsorbita. L'adsorbimento di cicloesano e n-esano su PHTS indica che la forma della molecola, oltre al diametro cinetico, è un fattore importante per l'adsorbimento nei micropori o nelle otturazioni. Il confronto tra i risultati dell'adsorbimento di n-esano, n-esene e toluene su SBA-15 e PHTS ha, inoltre, evidenziato come i solidi con comportamento maggiormente idrofobico adsorbano maggiormente le specie polari e viceversa.

Un'altra interessante applicazione dei materiali mesostrutturati come adsorbenti consiste nella rimozione dei composti organici volatili (VOC). Recentemente, Serrano et al. (2004) hanno impiegato diversi campioni di MCM-41 e SBA-15 per l'adsorbimento di toluene, isopentano e acqua. Si è verificato che, nel caso di solidi a

comportamento idrofilico (come un Al-MCM-41), vi è, ovviamente, una notevole prevalenza dell'adsorbimento di acqua, mentre, nel caso di solidi maggiormente idrofobici (MCM-41 e SBA-15 puramente silicei), le specie gassose maggiormente affini sono toluene e isopentano. Il risultato migliore si è ottenuto con un materiale di tipo MCM-41 sintetizzato con metodologia sol-gel (senza trattamento idrotermale) utilizzando cloruro di cetiltrimetilammonio come strutturante. Questo solido presenta la migliore combinazione tra carattere idrofobico ed affinità verso gli idrocarburi, rivelandosi quindi un potenziale adsorbente per la rimozione dei VOC da correnti gassose umide. Questo comportamento è legato all'elevato disordine strutturale ed al basso grado di condensazione delle pareti di silice presenti in questo materiale.

Lee et al. (2004) hanno, invece, riportato gli equilibri di adsorbimento di diverse molecole non polari (benzene, toluene, esano e cicloesano) e polari (metanolo e acetone) su MCM-48 a diverse temperature (30, 40 e 50°C). Si è rilevato che l'MCM-48 possiede una superiore affinità nei confronti dei composti organici polari rispetto ai non polari. La modellazione di questi dati sperimentali ha richiesto l'impiego combinato, nel caso degli organici non polari, dell'isoterma di Langmuir e delle equazioni di Sips per riprodurre entrambi i fenomeni di adsorbimento superficiale e condensazione capillare. Nel caso, invece, delle molecole polari, il modello di Dubinin-Astakhov si è rivelato il più adatto nell'interpretare i dati sperimentali.

Recentemente, Matsumoto et al. (2004) hanno riportato le caratteristiche di adsorbimento di materiali mesoporosi organosilicei ibridi con pori di struttura ordinata esagonale tridimensionale. Tali

solidi sono stati preparati tramite idrolisi e co-condensazione di 1,2-bis(trietossisilil)etano in presenza di varie concentrazioni di tensioattivo strutturante. Le misure e la calorimetria di adsorbimento hanno rivelato che i materiali prodotti esibiscono elevata idrofobicità ed affinità nei confronti di vapori organici non polari come il n-esano. Le proprietà dinamiche di adsorbimento di questi solidi per il n-esano in presenza di vapor d'acqua mostrano come tali materiali organosilicei ibridi adsorbano maggiormente vapori di n-esano e siano più stabili in presenza di acqua rispetto all'MCM-48 puramente siliceo.

È interessante citare, infine, il lavoro di Grisdanurak et al. (2003), i quali hanno utilizzato MCM-41 prodotto con una fonte naturale di silice (buccia di riso) per adsorbire composti organici volatili clorurati (CVOC). In particolare, è stato studiato l'adsorbimento di tricloroetilene (TCE), tetracloroetilene (PCE) e tetracloruro di carbonio, rilevando una maggiore affinità nei confronti di quest'ultima specie. In generale, la capacità di adsorbimento di questa particolare tipologia di MCM-41 nei confronti dei CVOC risulta superiore di quella della mordenite commerciale e dei carboni attivi.

Un'ulteriore importantissima applicazione dei materiali mesoporosi in processi di adsorbimento concerne la cattura e la rimozione dell'anidride carbonica.

3.4 Adsorbimento di CO₂

La riduzione delle emissioni di CO₂ al fine di contenere le problematiche relative ai cambiamenti climatici sta diventando una questione sempre più importante in quanto la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera è aumentata con ritmi vertiginosi a partire dalla rivoluzione industriale. I processi di mitigazione più studiati attualmente partono dal presupposto che la CO₂ sia presente in notevole concentrazione nelle correnti gassose da trattare. Nella realtà, invece, la CO₂ proveniente, ad esempio, da centrali termoelettriche a carbone è in miscela con N₂, vapor d'acqua, ossigeno, ed altre impurità presenti a basse concentrazioni. Di conseguenza, catturare CO₂ da flussi di questo tipo rappresenta un obiettivo molto importante per qualunque metodo di mitigazione.

L'adsorbimento e la separazione di CO₂ sono stati largamente investigati utilizzando un ampio spettro di solidi porosi adsorbenti. Gli adsorbenti fisici più comuni, come già citato, sono i carboni attivi e le zeoliti. Sebbene questi adsorbenti posseggano capacità di adsorbimento di CO₂ relativamente elevate, tali capacità decrescono rapidamente all'aumentare della temperatura. Gli adsorbenti chimici solidi, come l'idrotalcite e vari ossidi metallici alcalini, possono chemisorbire reversibilmente CO₂ ad elevate temperature. Ad esempio, Ding e Alpay (2000) hanno riportato le ragionevoli capacità di adsorbimento (0.65 e 0.58 mmol/g, rispettivamente) di CO₂ su idrotalcite a 673 e 753 K. Song et al. (1998) hanno studiato una silice modificata con CaO ed hanno riportato una capacità di adsorbimento di CO₂ di 0.84 mmol/g a 298 K e sotto 1 atm di CO₂. Adsorbenti a base di ossido di sodio per il chemisorbimento di CO₂ sono stati

riportati da Liang e Harrison (2004), mentre adsorbenti derivati dal calcare sono stati riportati da Hughes et al (2004). Reddy e Smirniotis (2004) hanno osservato una capacità di adsorbimento di CO₂ molto elevata (11.4 mmol/g) su CaO drogato con Cs. In ogni caso, tutti questi adsorbenti a base di ossidi alcalini soffrono o di capacità di adsorbimento non particolarmente elevate o di severe penalizzazioni energetiche a causa delle elevate temperature di desorbimento.

D'altro canto, l'adsorbimento chimico per mezzo di ammine liquide rappresenta la tecnologia commerciale maggiormente sviluppata per la separazione di CO₂. I solventi più comuni sono le alcanolammine, come la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA), la metildietanolamina (MDEA), e la trietanolamina (TEA). Questi solventi chimici basati su ammine interagiscono specificamente con la CO₂ e la assorbono molto selettivamente (Leci, 1997). Il consumo di energia associato con l'utilizzo di ammine liquide è elevato a causa della rigenerazione del solvente e delle grandi diluizioni con acqua richieste per prevenire la corrosione delle attrezzature ed i problemi di flusso causati dagli aumenti di viscosità introdotti da queste ammine velocemente reattive. In aggiunta, l'efficienza complessiva del progetto di una torre di stripping tradizionale soffre di limitazioni relative al trasporto di materia (Martin et al., 1997).

L'agganciamento di gruppi funzionali amminici su solidi ad elevata superficie specifica al fine di introdurre interazioni specifiche con la CO₂ rappresenta una possibile soluzione per superare le limitazioni degli attuali processi ad ammina liquida per la separazione di CO₂ da fonti diluite.

Come già citato, le silici mesoporose della tipologia M41S hanno richiamato, recentemente, notevole attenzione come catalizzatori, supporti di catalizzatori ed adsorbenti a causa delle loro elevate superfici specifiche, dimensioni dei pori controllabili e possibilità di modificare la chimica superficiale attraverso la funzionalizzazione. Si è già visto come la funzionalizzazione della superficie dei materiali mesoporosi con diverse tipologie di gruppi funzionali abbia portato alla realizzazione di sistemi adatti all'impiego nell'ambito dell'adsorbimento liquido e della catalisi. Gli studi relativi all'applicazione di questi materiali nella separazione gassosa sono, invece, ancora poco numerosi. Inoltre, la maggior parte degli studi sulla funzionalizzazione di superficie dei materiali mesoporosi sono focalizzati sulle silici di tipo MCM-41, la cui struttura monodimensionale dei canali dei pori è spesso soggetta a limitazioni diffusionali ed ostruzione dei pori (Kruk et al., 2002). Di conseguenza, le silici di tipo MCM-48 e SBA-15 possono rappresentare una soluzione interessante per la realizzazione di adsorbenti e catalizzatori eterogenei che possiedano una significativa stabilità strutturale.

Recentemente, è stata studiata da diversi gruppi l'introduzione di siti basici nei canali dei pori delle silici mesoporose per incrementarne l'adsorbimento di CO_2 . Shen et al. (2004) hanno studiato l'adsorbimento di CO_2 su MCM-41 modificato con La_2O_3 . Macario et al. (2005) hanno invece studiato l'adsorbimento di CO_2 su MCM-41 e MCM-48 contenenti Al, Fe, Cu e Zn. Huang et al. (2003) hanno riportato la rimozione di gas acidi da gas naturale utilizzando MCM-48 funzionalizzato con gruppi amminopropilici. Chaffee et al. (2002) hanno agganciato varie ammine ai pori di silici mesoporose esagonali

(HMS) e le hanno caratterizzate rispetto all'adsorbimento di CO₂. Hiyoshi et al. (2004) hanno proposto l'impianto di vari amminosilani su SBA-15 e ne hanno riportato le capacità di adsorbimento di CO₂ in una breve comunicazione. Chang et al. (2003) hanno studiato l'adsorbimento ed il desorbimento di CO₂ su SBA-15 funzionalizzata con gruppi amminopropilici. Xu et al. (2003) hanno modificato l'MCM-41 con polietilenimina (PEI) ed hanno rilevato un adsorbimento di 2.6 mmol/g di CO₂ a 348 K, oltre ad assenza totale di adsorbimento di N₂. Questi materiali adsorbenti mostrano interazioni specifiche con la CO₂ e sembrano adatti per esplicare elevata selettività nei confronti della CO₂ per temperature piuttosto elevate (circa 373 K), quali quelle che caratterizzano determinate fonti di CO₂ diluita, come ad esempio i gas di scarico. Sono stati preparati anche campioni di MCM-48 funzionalizzati con PEI (Kim et al., 2005): in questo secondo caso, invece di introdurre direttamente il polimero nella matrice silicea, si è provveduto ad un trattamento preliminare con 3-cloropropiltrietossilano seguito dalla N-alchilazione superficiale con pirrolidina in toluene. I materiali così prodotti si sono rivelati, però, molto meno efficienti dell'MCM-41 funzionalizzato con PEI per quanto riguarda l'adsorbimento di CO₂, in quanto la capacità massima di adsorbimento non supera le 0.5 mmol/g. Rimane, quindi, tuttora aperta la problematica relativa alla realizzazione di adsorbenti, basati su silici mesostrutturate, che siano efficienti nell'adsorbimento reversibile di CO₂ e che, allo stesso tempo, siano dotati di buona stabilità strutturale.

Attività sperimentale

CAPITOLO 4

PIANIFICAZIONE DELLA RICERCA

Come già riportato nella prefazione, il presente lavoro di tesi si colloca nell'ambito di una ricerca il cui obiettivo è la sintesi di un materiale mesoporoso adsorbente da impiegare in processi di rimozione dell'anidride carbonica da effluenti gassosi.

Le mesostrutture scelte come base per la realizzazione dei materiali da impiegare come adsorbenti specifici per la CO₂ sono state le seguenti:

- MCM-41;
- MCM-48;
- SBA-15.

A loro volta, le specie chimiche funzionalizzanti scelte per dotare tali strutture di proprietà adsorbenti sono state:

- ossidi di ferro;
- 3-amminopropiltrietossisilano (APTES);
- polietilenimmina (PEI).

L'analisi della letteratura ha permesso di individuare le mesostrutture e i gruppi funzionali non ancora investigati, come riportato in Tabella 1.

		Tipologia di mesostruttura		
		MCM-41	MCM-48	SBA-15
Tipologia di funzionalizzazione	Ossidi di Fe	Macario et al., 2005	N/D	N/D
	APTES	N/D	Huang et al., 2003	Chang et al., 2003
	PEI	Xu et al., 2003	N/D	N/D

Tabella 1 – Mesostrutture funzionalizzate impiegate come adsorbenti per la CO₂

Pertanto, l'obiettivo del presente lavoro di tesi è consistito nell'indagare le specifiche coppie mesostruttura / gruppo funzionale, indicate con N/D in tabella 1, per le quali non esistano ancora risultati in letteratura.

Per ognuna delle suddette coppie si è proceduto ad organizzare l'attività sperimentale in quattro fasi consecutive:

- sintesi della mesostruttura;
- funzionalizzazione della mesostruttura;
- caratterizzazione del prodotto finale;
- valutazione delle proprietà di adsorbimento per la CO₂.

Come già citato in precedenza, la sintesi delle silici mesostrutturate si effettua, nella maggioranza dei casi, sfruttando processi idrotermali. In

compenso, sono noti, in letteratura, alcuni tentativi di sfruttare l'irraggiamento con microonde per ridurre drasticamente i tempi di sintesi. Per tale motivo, al fine di investigare sull'affidabilità della tecnica di irraggiamento con microonde nella sintesi di silici mesoporosi, nell'ambito del presente lavoro di tesi si è deciso di far precedere l'intera sperimentazione da uno studio preliminare di sintesi con microonde, scegliendo come struttura di riferimento l'MCM-41.

CAPITOLO 5

MATERIALI E METODI

5.1 Sintesi

5.1.1 Sintesi in microonde

Come già accennato nel capitolo precedente, è stata eseguita una sperimentazione preliminare tesa a valutare l'impiego del riscaldamento con microonde per ridurre drasticamente i tempi di sintesi. In particolare, scegliendo come mesostruttura di confronto quella del tipo MCM-41 originariamente prodotto per via idrotermale dai ricercatori della Mobil, si è cercato di verificare l'affidabilità dell'utilizzo di microonde per la sintesi di silici mesoporose. La sintesi di MCM-41 è stata effettuata utilizzando bromuro di cetiltrimetilammonio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, CTMABr), fornito da Aldrich, come surfattante cationico. La sorgente di silice è consistita in una soluzione di silicato di sodio (27% SiO_2 , 14% wt. NaOH, Aldrich). È stato anche utilizzato acido solforico concentrato (96% wt., Carlo Erba). La composizione della miscela di sintesi studiata, in accordo con la ricetta originariamente riportata in letteratura (Beck et al., 1992), è stata:



Tutte le sintesi in microonde sono state condotte a 100°C oppure a 120°C. Tipicamente, 20 g di acqua, 9.35 g di silicato di sodio e 0.6 g di acido solforico sono stati miscelati in agitazione continua per 10 min. In seguito, è stata aggiunta la soluzione di surfattante (8.385 g di CTMABr in 25.115 g di acqua), ed il gel risultante è stato lasciato in agitazione per 0.5 h per poi aggiungere 10 g di acqua. Dopo aver riscaldato per tempi compresi tra 30 e 135 min, il prodotto solido risultante è stato raffreddato fino a temperatura ambiente, recuperato per filtrazione con un imbuto Buchner, lavato con acqua ed essiccato in aria a temperatura ambiente. Il prodotto così sintetizzato è stato poi calcinato a 540°C per 7 h in aria. Il trattamento in microonde è stato effettuato in un sistema di irraggiamento a microonde (Milestone, mod. Ethos, potenza di irradiazione delle microonde pari a 700 ± 50 W), equipaggiato con una termocoppia per il controllo della temperatura. Il solido di confronto è stato ottenuto per trattamento idrotermale utilizzando lo stesso batch del trattamento in microonde: in questo caso, il riscaldamento della miscela di sintesi è stato effettuato utilizzando una stufa con circolazione forzata (fornita da Isco, serie 9000), operante alle stesse temperature del digestore a microonde. I tempi di reazione per il trattamento idrotermale sono stati fatti variare tra 3 e 6 giorni.

5.1.2 Sintesi idrotermali

5.1.2.1 Sintesi di MCM-41

La sintesi di MCM-41 è stata effettuata utilizzando silicato di sodio come sorgente di silice e NONFIX 10 (ossido di isononilfenossi-

polietilene) come strutturante neutro. Il NONFIX 10 è un surfattante particolarmente economico e biodegradabile: per questo motivo si è scelto di variare il batch di sintesi rispetto alla fase sperimentale precedentemente descritta. La composizione della miscela di partenza è stata (Aiello et al., in press):



Tipicamente, 35 g di soluzione di silicato di sodio (27% SiO_2 , 14% wt. NaOH, Aldrich) sono stati aggiunti ad una soluzione di surfattante, ottenuta dissolvendo 7 g di NONFIX 10 (Condea) in 137.6 g di acqua. Infine, sono stati aggiunti 12.9 g di HCl 37% wt (Carlo Erba). Il gel così ottenuto è stato sottoposto ad agitazione per 24 h a temperatura ambiente, trasferito in seguito in un contenitore di teflon e riscaldato a 100°C per un giorno. Il prodotto di sintesi è stato poi raffreddato a temperatura ambiente, filtrato, lavato con acqua distillata ed essiccato a 80°C per 12 h. Infine, è stata effettuata la rimozione dello strutturante per calcinazione a 550°C in flusso d'aria con una velocità di riscaldamento di 1°C/min.

5.1.2.2 Sintesi di MCM-48

La sintesi di MCM-48 è stata effettuata utilizzando bromuro di cetiltrimetilammonio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, CTMABr), fornito da Aldrich, come surfattante cationico. La sorgente di silice scelta è stata TEOS (Aldrich). È stato anche utilizzato NaOH in microperle (Carlo

Erba). La composizione della miscela di sintesi, in accordo con una ricetta già riportata in letteratura (Park et al., 2001), è stata:



Tipicamente, una soluzione consistente nel surfattante di ammonio quaternario $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, NaOH ed acqua deionizzata è stata aggiunta al TEOS. Si è ottenuta una soluzione limpida, che però è divenuta opaca dopo 30 min di agitazione. La miscela, dopo agitazione per ulteriori 90 min, è stata trasferita in stufa. La reazione è stata condotta senza agitazione a 90°C per 72 h. Il prodotto è stato lavato con acqua deionizzata e calcinato a 500°C per 7 h.

5.1.2.3 Sintesi di SBA-15

La sintesi di SBA-15 è stata effettuata utilizzando Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, $M_{\text{av}}=5800$), fornito da Aldrich, come surfattante copolimerico non ionico triblocco. La sorgente di silice scelta è stata il TEOS (Aldrich). È stata anche preparata una soluzione 2 M di HCl a partire da acido al 37 % wt. (Carlo Erba). La composizione della miscela di sintesi, in accordo con la ricetta originariamente riportata in letteratura (Zhao et al., 1998), è stata:



Tipicamente, 4 g di Pluronic P123 sono stati dissolti in 30 g di acqua e 120 g di soluzione 2 M di HCl con agitazione a 35°C . In seguito, sono stati aggiunti in soluzione 8.5 g di TEOS con agitazione a 35°C per 20

h. La miscela è stata poi lasciata ad 80°C per 24 h in assenza di agitazione. Il prodotto solido è stato recuperato, lavato ed essiccato in aria a temperatura ambiente. La calcinazione è stata condotta aumentando lentamente la temperatura da quella ambiente a 500°C in 8 h e riscaldando a 500°C per 6 h.

5.2 Funzionalizzazioni

5.2.1 Formazione di ossidi di Fe sulla superficie interna della silice

La realizzazione di una silice mesostrutturata dotata di una superficie interna rivestita di ossidi di Fe è stata ottenuta con l'impiego di MCM-48 come substrato attraverso la tecnica dell'impregnazione umida (Kohn et al., 2001), utilizzando una soluzione acquosa 0.5 M di nitrato di ferro (Carlo Erba). Le polveri del materiale, sintetizzato come descritto precedentemente, sono state messe a contatto con la soluzione scegliendo rapporti solido/liquido variabili tra 1 mg/25 ml e 1 mg/100 ml. Il sistema è stato mantenuto in agitazione per 10 minuti a temperatura ambiente. In seguito, il solido così ottenuto è stato essiccato a temperatura ambiente sotto vuoto per più di 5 ore, dopodiché è stato attivato termicamente a 400°C in aria per 6 ore al fine di convertire il nitrato in ossidi.

5.2.2 Modificazione della superficie interna della silice con APTES

La scelta del substrato da utilizzare per realizzare questa tipologia di funzionalizzazione è ricaduta sull'MCM-41. Il solido è stato

preventivamente riscaldato a 150°C per rimuovere l'acqua adsorbita, ed in seguito modificato per impianto post-sintesi utilizzando APTES (Sigma). Tipicamente, 4 g di silice mesostrutturata calcinata è stata sospesa in 80 ml di toluene, in presenza di un'atmosfera di azoto. Sono stati poi aggiunti 5.2 ml di APTES e la sospensione è stata mantenuta in agitazione per 6 h. Il prodotto ottenuto è stato filtrato, lavato con dietil etere, essiccato in stufa a 80°C e sottoposto a caratterizzazione.

5.2.3 Inclusione di catene di PEI nei canali della silice

I substrati scelti per questa tipologia di funzionalizzazione sono stati l'MCM-48 e l'SBA-15. I campioni sono stati modificati con il metodo dell'impregnazione umida (Xu et al., 2003). Tipicamente, la quantità desiderata di PEI (Aldrich) è stata dissolta in 4 g di metanolo (Aldrich) in agitazione per circa 15 min, dopodichè è stato aggiunto 1 g di silice mesostrutturata alla soluzione PEI/metanolo. La miscela risultante è stata messa in agitazione continua per circa 30 min, per poi essere seccata a 70 °C per 16 h a pressione ridotta (700 mmHg). Gli adsorbenti preparati in questo modo sono stati denotati come MCM-48-PEI-25 e SBA-15-PEI-25, laddove il numero 25 si riferisce alla percentuale in peso del PEI nel campione, nonché MCM-48-PEI-O.R. e SBA-15-PEI-O.R., dove la sigla O.R. (optimal ratio) si riferisce al fatto che la silice contiene una quantità di PEI tale che il volume occupato dal polimero è circa pari al volume dei pori del sistema ospite.

5.3 Caratterizzazione dei materiali

5.3.1 Analisi diffrattometrica ai raggi X

Tutti i materiali prodotti sono stati sottoposti ad indagine diffrattometrica ai raggi X utilizzando un'apparecchiatura Philips X'Pert dotata di una sorgente di radiazioni di tipo Cu-K α 1. In genere, le silici mesostrutturate esibiscono spettri di diffrazione caratterizzati da un unico picco di notevole intensità, seguito eventualmente da altri 4 – 5 picchi, di intensità molto ridotta, che possono fornire informazioni più dettagliate sulla tipologia di struttura (esagonale, cubica, lamellare). In ogni caso, non si registrano riflessioni per valori dell'angolo 2θ superiori a 10° .

5.3.2 Analisi porosimetrica a gas

Per ottenere informazioni relative alla porosità, tutti i solidi sono stati sottoposti ad adsorbimento-desorbimento di azoto a 77 K utilizzando un'apparecchiatura Micromeritics ASAP 2020. Le condizioni di degasaggio, variabili in funzione della stabilità termica del materiale, sono riportate in tabella 1.

Materiali	Condizioni di degasaggio
MCM-41	4h a 300°C
MCM-48	15 h a 150°C
SBA-15	15 h a 150°C
Fe-MCM-48	15 h a 150°C
MCM-41-APTES	3 h a 150°C
MCM-48-PEI	48 h a 75°C
SBA-15-PEI	48 h a 75°C

Tabella 1 – Condizioni di degasaggio

La superficie specifica di ogni solido è stata valutata a partire dai dati di adsorbimento, utilizzando il modello BET (Brunauer et al., 1938). Il volume dei pori è stato stimato, utilizzando il rapporto tra le densità dell'azoto liquido e gassoso, a partire dalla quantità di azoto adsorbito a $p/p_0 = 0.9$. Per tale valore della pressione relativa, infatti, a causa dei fenomeni di condensazione capillare tipici dei setacci molecolari mesoporosi, si può già considerare avvenuta la completa liquefazione dell'azoto nei pori del materiale esaminato. La dimensione dei pori dei singoli campioni, infine, è stata ottenuta applicando il metodo BJH (Barrett et al., 1951). A tale metodo è stata applicata la correzione dell'equazione di Kelvin proposta da Choma et al. (2002) ed è stata utilizzata la curva di spessore del film adsorbito proposta da Jaroniec et al. (1999).

5.3.3 Analisi spettroscopica FTIR

Al fine di verificare l'adesione delle catene di PEI ai supporti silicei, i campioni di MCM-48 e di SBA-15 non funzionalizzati, così come quelli funzionalizzati con PEI, sono stati sottoposti ad indagine FTIR utilizzando un'apparecchiatura Thermo Nicolet Nexus.

5.4 Valutazione delle proprietà di adsorbimento

Le prove di adsorbimento di CO₂ sui campioni funzionalizzati con PEI ed APTES e sui rispettivi termini non modificati sono state condotte mediante l'impiego di una tecnica volumetrica utilizzando un microporosimetro ad adsorbimento di gas ASAP 2020 Micromeritics. Tale apparecchiatura, in realtà, è stata originariamente progettata per condurre prove di caratterizzazione con gas inerti a temperature molto basse. Per poter, quindi, sfruttare il notevole livello di automazione di questa strumentazione al fine di effettuare prove con CO₂ a temperature comprese tra 0 e 100 °C, si è reso necessario modificare parte dell'apparecchiatura, sostituendo il dewar (contenente gas liquefatto) che ospita la camera di analisi con un altro nel quale è stata fatta circolare acqua termostata. Non essendo stato possibile reperire in letteratura lavori che permettessero di verificare l'affidabilità di questa soluzione, si è provveduto a confrontare il risultato di tali prove di adsorbimento eseguite con tecnica volumetrica con il responso di analoghe prove condotte con tecnica gravimetrica mediante l'impiego di un apparato basato su una bilancia tipo McBain ed il cui schema è riportato in Figura 1.

La spirale di quarzo tarata B (Ruska Instrument Co., Houston, Texas) sospesa in un cilindro di vetro, mantenuto a temperatura costante per circolazione di acqua termostata in una camicia E1. Il cilindro è collegato ad una camera di vetro soprastante A, nella quale è possibile effettuare il vuoto, nonché far affluire l'aeriforme da adsorbire. L'unità per il vuoto consiste in due pompe operanti in serie, una pompa rotativa H (Edwards Diffstak MK2) e una pompa a diffusione G. La spirale di quarzo porta all'estremità un piattino B1, anch'esso di quarzo, sul quale è posto il campione di materiale adsorbente. L'elongazione della spirale di quarzo, di sensibilità pari a 5mm/mg, è proporzionale, entro l'intervallo di misura (0-100 mg), alla variazione di peso del campione di materiale adsorbente. Pertanto da un'accurata misura della sua lunghezza, effettuata tramite un catetometro, con una risoluzione di 0.05mm, si può risalire, nota la retta di taratura, al peso del campione. La misura della pressione viene fatta tramite tre trasduttori di pressione (Edwards Datametrics 1500), costituiti da unità di lettori S1-S3, accoppiati a trasduttori capacitivi T1-T3. La Tabella 2 riporta le temperature di adsorbimento adottate per i singoli campioni di cui alla Tabella 1.

Materiali	Temperature di adsorbimento
MCM-41	25 °C
MCM-48	75 °C
SBA-15	75 °C
Fe-MCM-48	20 °C
MCM-41-APTES	25 °C
MCM-48-PEI	75 °C
SBA-15-PEI	75 °C

Tabella 2 – Condizioni di adsorbimento di CO₂

CAPITOLO 6

RISULTATI E DISCUSSIONE

6.1 Valutazione preliminare della sintesi con microonde

La letteratura riporta la possibilità di ottenere MCM-41 in poche decine di minuti sfruttando l'irraggiamento con microonde attraverso due fasi distinte di riscaldamento e tramite l'utilizzo di soluzioni di acqua e glicol etilenico (Park et al., 1998). Nella fase preliminare di questo lavoro si è cercato di semplificare questo processo, effettuando la sintesi di MCM-41 attraverso un'unica fase di riscaldamento ed utilizzando solo acqua come mezzo per la trasmissione delle microonde. A tale scopo si è proceduto con la sintesi di campioni di MCM-41 sia per via idrotermale che tramite trattamento con microonde, dopodichè si sono confrontati i risultati delle analisi diffrattometrica e porosimetrica (adsorbimento di azoto a 77 K) condotte sui prodotti ottenuti.

La procedura utilizzata per ottimizzare la sintesi in microonde del MCM-41 è consistita nel replicare la miscela di sintesi ideata originariamente dai ricercatori della Mobil (Beck et al., 1992), sottoponendola a condizioni variabili di temperatura e durata del processo.

In Tabella 1 sono riportate le temperature e i tempi impiegati nelle prove di sintesi.

Nome campione	Tipo di sintesi	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Hy1 (Beck et al., 1992)	Idrotermale	100	8640 (6 giorni)
Mw1	Microonde	100	60
Mw2	Microonde	100	90
Mw3	Microonde	100	135
Hy2	Idrotermale	120	4320 (3 giorni)
Mw4	Microonde	120	30
Mw5	Microonde	120	45
Mw6	Microonde	120	90

Tabella 1 - Temperature e tempi impiegati nelle prove di sintesi di MCM-41

Il campione Hy1 è stato ottenuto nelle stesse condizioni di sintesi riportate in letteratura e rappresenta il materiale di riferimento. Come si evince dalla tabella, è stata effettuata anche una sintesi idrotermale in condizioni differenti da quelle riportate dalla Mobil, innalzando la temperatura da 100 a 120 °C e riducendo la durata della sintesi da 6 a 3 giorni.

In Figura 1 sono riportati gli spettri di diffrazione ai raggi X dei campioni prodotti, raggruppati in base alla temperatura di sintesi. In parentesi sono indicati gli indici di Miller dei piani reticolari significativi.

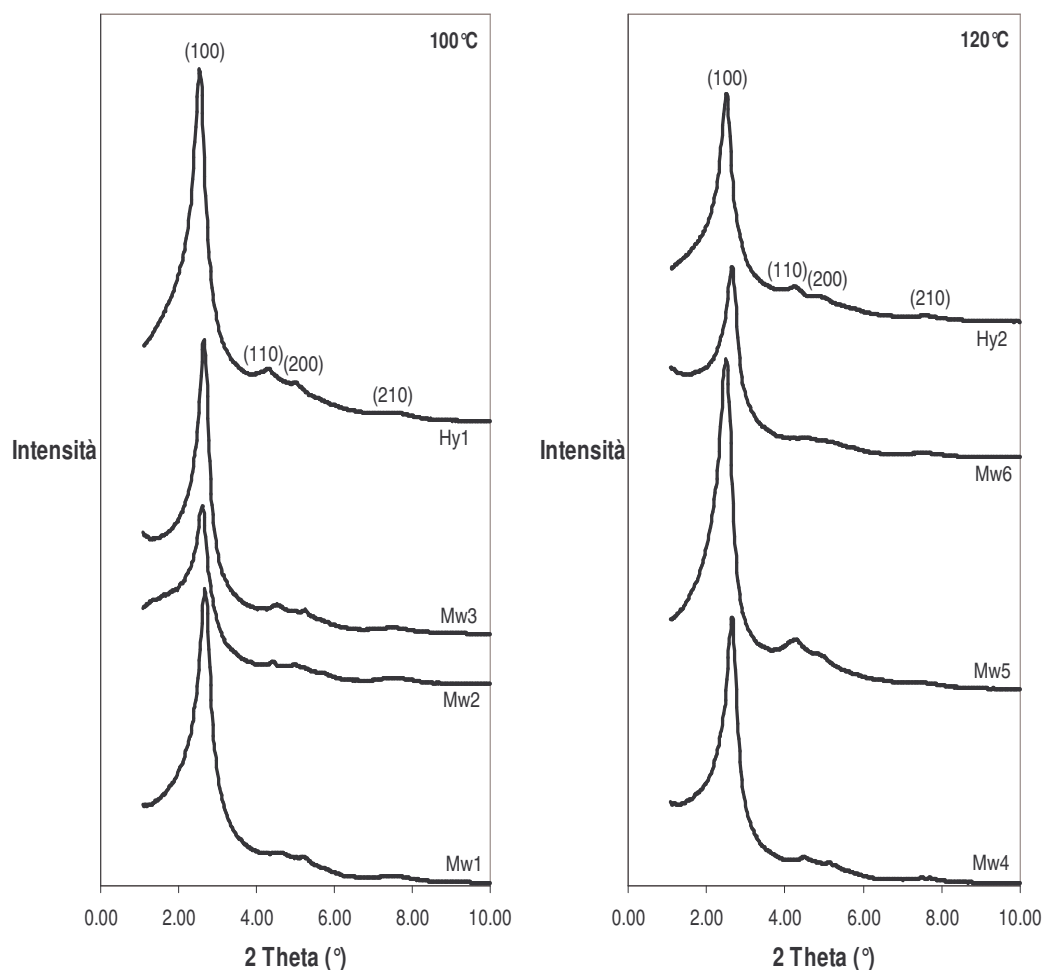


Figura 1 - Spettri di diffrazione ai raggi X dei campioni di MCM-41 prodotti

L'analisi degli spettri di diffrazione indica che la natura dei campioni ottenuti con l'irraggiamento di microonde è sostanzialmente equivalente a quella dei prodotti idrotermali, se si esclude una leggera variazione nella posizione dei picchi, particolarmente evidente nel caso della riflessione più intensa. Tutti i campioni, così come il solido di riferimento, presentano quattro picchi di riflessione associati agli

indici di Miller che indicano una struttura a simmetria esagonale tipica del MCM-41.

Nella Tabella 2 sono riportati i valori della distanza reticolare relativa al piano (100) per i campioni sintetizzati a 100 °C. In Tabella 3 sono invece riportati i valori della distanza reticolare relativa al piano (100) per i campioni sintetizzati a 120 °C.

Campione	Tecnica di sintesi	Tempo di reazione, min	d ₁₀₀ spacing, Å
Mw1	Microonde	60	33.2
Mw2	Microonde	90	34.2
Mw3	Microonde	135	33.5
Hy1	Idrotermale	8640 (6 giorni)	35.2

Tabella 2 - Distanza reticolare relativa al piano (100) per i campioni sintetizzati a 100 °C

Campione	Tecnica di sintesi	Tempo di reazione, min	d ₁₀₀ spacing, Å
Mw4	Microonde	30	33.6
Mw5	Microonde	45	35.5
Mw6	Microonde	90	33.6
Hy2	Idrotermale	4320 (3 giorni)	35.8

Tabella 3 - Distanza reticolare relativa al piano (100) per i campioni sintetizzati a 120 °C

Facendo riferimento ai campioni prodotti per sintesi in microonde, si può notare che la distanza reticolare d_{100} :

- è, in generale, leggermente inferiore a quella relativa ai campioni ottenuti per sintesi idrotermale;
- è mediamente maggiore nei campioni sintetizzati a 120 °C che in quelli sintetizzati a 100 °C;
- presenta, sia a 100 che a 120 °C, il suo massimo per tempi di reazione intermedi. Si deduce, quindi, che questo parametro non varia in maniera lineare con i tempi di sintesi.

In Figura 2 sono riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K per i campioni sintetizzati a 100 °C. È palese che i campioni sintetizzati con microonde siano di modesta qualità, in quanto non presentano uno step di condensazione capillare molto evidente, come avviene solitamente con le silici mesostrutturate. Si nota inoltre la “coda” che l’isoterma presenta nelle vicinanze della pressione di saturazione. Questo particolare, particolarmente evidente per il campione Mw2, spesso è indice della presenza di mesoporosità secondarie indesiderate dovute alla coesistenza di una fase disordinata. Infine, le isoterme relative ai campioni sintetizzati in microonde presentano anche delle isteresi di tipo H4 che non sono molto accentuate ma che, come riportato in letteratura (Jaroniec et al., Chem. Mater., 2001), possono essere indicative della presenza di particelle con vuoti interni di forma irregolare e larga distribuzione delle dimensioni.

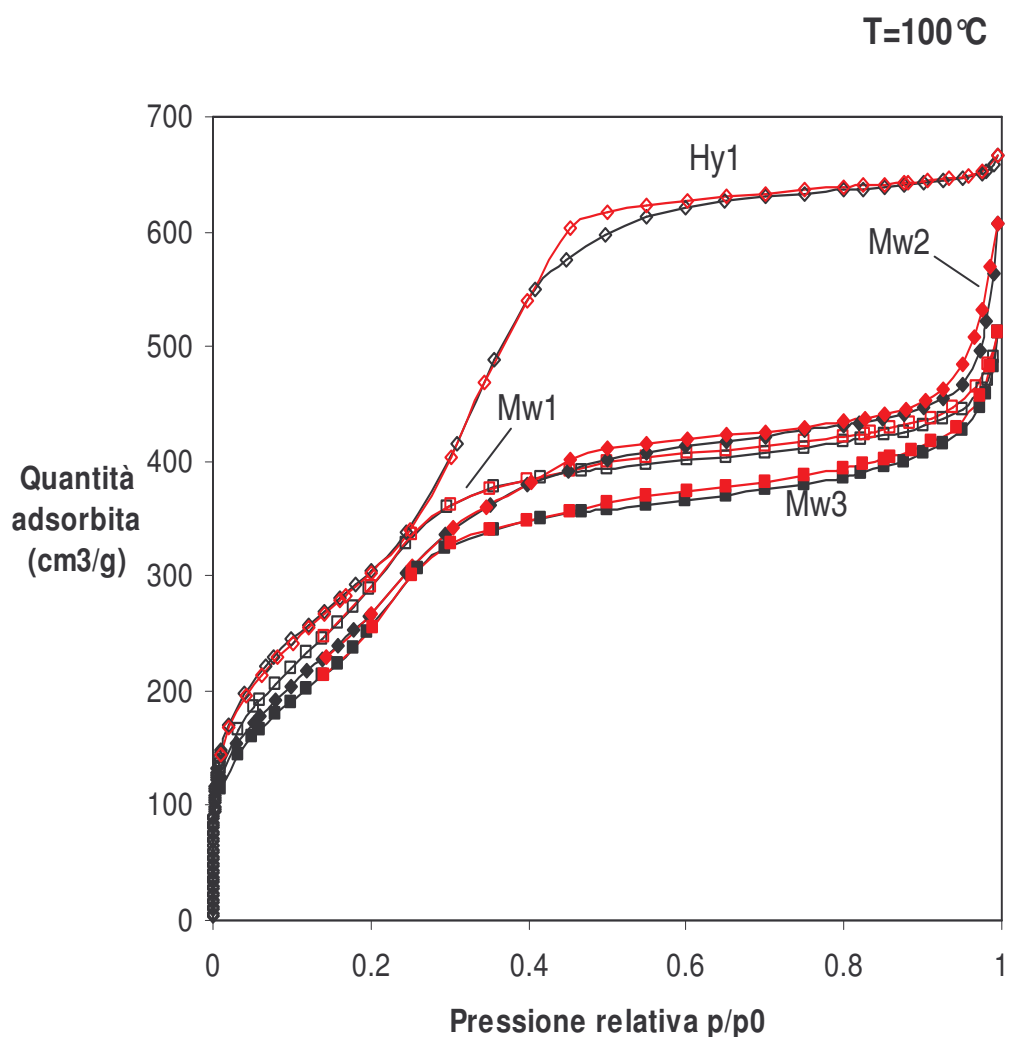


Figura 2 – Isotherme di adsorbimento (curve nere) – desorbimento (curve rosse) di azoto a 77 K in campioni di MCM-41 ottenuti a 100°C per irraggiamento con microonde o per trattamento idrotermale a diversi tempi di reazione

In figura 3 sono riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K per i campioni sintetizzati a 120 °C. Si nota come, in questo caso, le isoterme relative ai campioni Hy2 e Mw5 siano molto simili a quella del solido di riferimento Hy1.

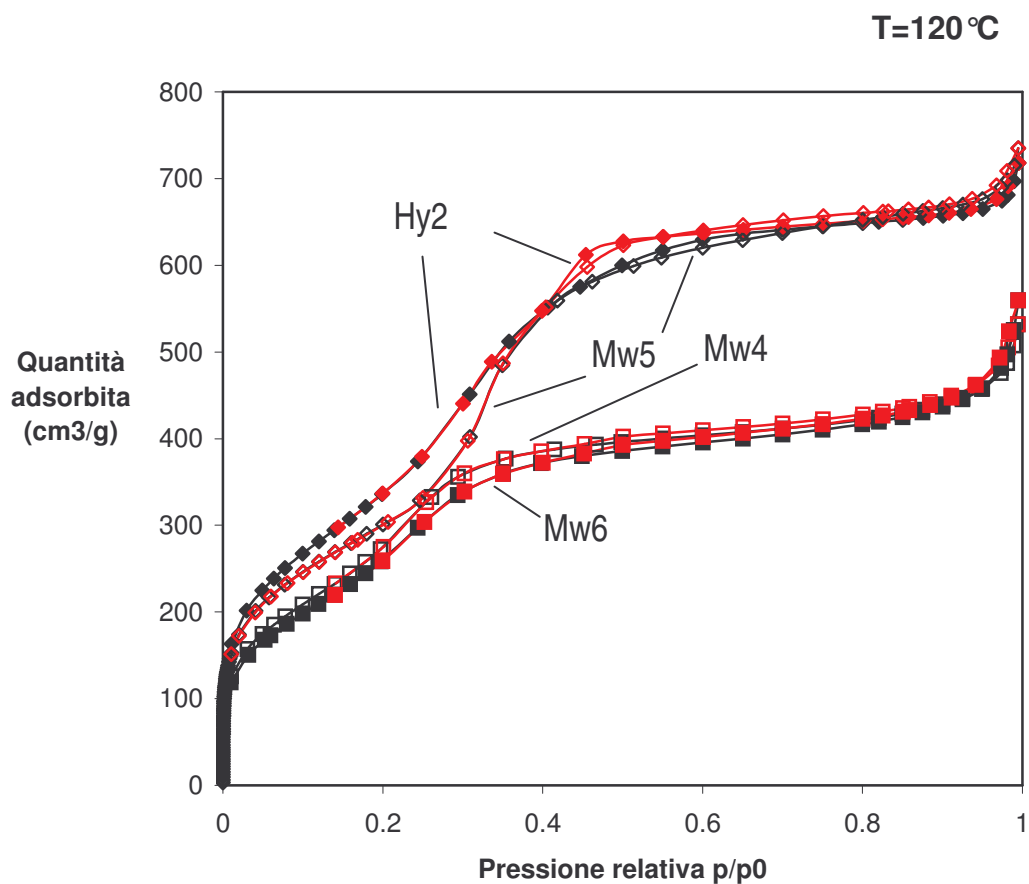


Figura 3 – Isotherme di adsorbimento (curve nere) – desorbimento (curve rosse) di azoto a 77 K in campioni di MCM-41 ottenuti a 120°C per irraggiamento con microonde o per trattamento idrotermale a diversi tempi di reazione

In particolare, il campione sintetizzato in microonde Mw5 presenta uno step di condensazione capillare molto netto. Gli altri prodotti del riscaldamento in microonde, invece, presentano gli stessi “difetti” messi in evidenza in quelli ottenuti a 100 °C. Di conseguenza, possiamo considerare i parametri di processo relativi al campione Mw5 come ottimali per la sintesi in microonde.

In Tabella 4 sono riportati i valori di superficie specifica e di diametro medio dei pori dei campioni sintetizzati a 100 °C.

Campione	$S_{\text{BET}}, \text{cm}^2\text{g}^{-1}$	Diam. medio pori (BJH su ramo di ads.), Å	Volume dei pori (cm^3/g)
Mw1	1003	34.19	0.66
Mw2	930	38.02	0.69
Mw3	864	37.11	0.63
Hy1	1109	38.35	0.99

Tabella 4 - Superficie specifica e diametro medio dei pori dei campioni sintetizzati a 100 °C

Bisogna evidenziare il fatto che il valore del diametro dei pori relativo ai prodotti della sintesi in microonde risente della notevole presenza delle mesoporosità secondarie individuate tramite l'analisi delle isoterme. La notevole variazione del volume complessivo dei pori non è accompagnata da una corrispondente diminuzione del diametro degli stessi, a conferma della coesistenza, all'interno dei campioni sintetizzati in microonde, di una fase realmente mesostrutturata e di una fase disordinata, probabilmente non porosa.

In Tabella 5 sono riportati i valori di superficie specifica e di diametro medio dei pori dei campioni sintetizzati a 120 °C.

Campione	$S_{\text{BET}}, \text{cm}^2\text{g}^{-1}$	Diam. medio pori (BJH su ramo di ads.), Å	Volume dei pori (cm^3/g)
Mw4	978	35.86	0.68
Mw5	1095	40.89	1.03
Mw6	924	37.83	0.68
Hy2	1220	38.01	1.02

Tabella 5 - Superficie specifica e diametro medio dei pori dei campioni sintetizzati a 100 °C

Si nota come, per tutti i campioni prodotti in microonde (ad esclusione di Mw5), la superficie specifica diminuisca all'aumentare del tempo di sintesi. Il campione Mw5 presenta la dimensione dei pori maggiore rispetto a tutte le prove effettuate, mentre il solido Hy2 presenta il valore più elevato di superficie specifica.

Si può concludere che è possibile sintetizzare l'MCM-41 tramite un'unica fase di riscaldamento in microonde ed utilizzando solo acqua come mezzo dielettrico. Le condizioni di lavoro ottimali per questo processo sono: $T = 120\text{ °C}$ e $t = 45\text{ min}$. La sintesi idrotermale a 120°C , richiederebbe comunque 3 giorni per ottenere un prodotto comparabile col solido di riferimento. Bisogna comunque evidenziare che il prodotto della sintesi ottimizzata in microonde presenta, così

come il solido di riferimento, una lieve isteresi nella curva di adsorbimento – desorbimento di azoto a 77 K. La forma di tale isteresi suggerisce l'esistenza di fenomeni di ostruzione dei pori che, nel caso dell'MCM-41, sono difficilmente eliminabili nonostante l'estrema cura riposta nella fase di preparazione del materiale (Kruk et al., 2002). Per questo motivo, nel prosieguo del lavoro di tesi si è preferito utilizzare l'MCM-41 sintetizzata per via idrotermale come adsorbente per la rimozione di CO₂.

6.2 MCM-41 e modificazione della sua superficie interna con APTES

La Figura 4 mostra gli spettri di diffrazione ai raggi X dell'MCM-41 non funzionalizzato e del materiale modificato con 3-amminopropiltrietossisilano (APTES). Entrambi gli spettri presentano un picco di riflessione principale per un valore di 2θ pari circa a 2° , a conferma del fatto che i prodotti ottenuti appartengono alla famiglia dei materiali mesostrutturati a porosità controllata (Vartuli et al., 1998).

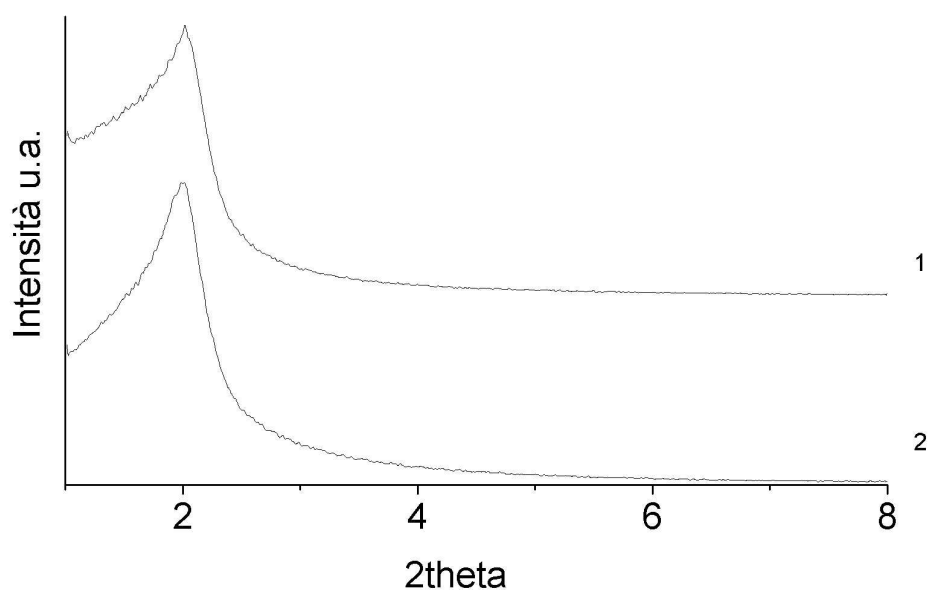


Figura 4 – Spettri di diffrazione ai raggi X di campioni di MCM-41 non funzionalizzato (1) e modificato con APTES (2)

Osservando i valori di d_{100} (distanza reticolare relativa al piano (100)) riportati in Tabella 6, si nota che il parametro di cella del campione calcinato, a causa della riorganizzazione della silice sulle pareti dei pori indotta dalla temperatura, è più piccolo di quello del campione contenente ancora il surfattante. Il materiale modificato presenta un parametro d_{100} leggermente più piccolo di quello del materiale calcinato, in accordo con la prevista parziale riduzione del volume dei pori disponibile. Il parametro d_{100} rappresenta, infatti, la distanza tra i centri di due tubi contigui dell'impacchettamento esagonale (vedi par. 1.2.1, Capitolo 1), ma le pareti silicee dei nanotubi non variano il loro spessore al termine della calcinazione. Se ne deduce che è il materiale funzionalizzante apportato che è causa della suddetta riduzione.

Campione	d_{100} (Å)
MCM-41 non calcinato	46.62
MCM-41 calcinato	43.58
MCM-41 funzionalizzato con APTES	40.58

Tabella 6 – Parametri di cella

La Figura 5 mostra le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K dell'MCM-41 non funzionalizzato e del materiale modificato con APTES, mentre la Tabella 7 riassume i risultati dell'elaborazione dei dati relativi a tali curve. La procedura di modificazione, ovviamente, ha influito sulla struttura del solido, in modo tale che il campione modificato mostra un volume dei pori ed una superficie specifica più piccoli rispetto ai corrispondenti valori

dell'originario materiale calcinato. Ciò è chiaramente dovuto all'impianto dei gruppi organosilani sulla matrice inorganica.

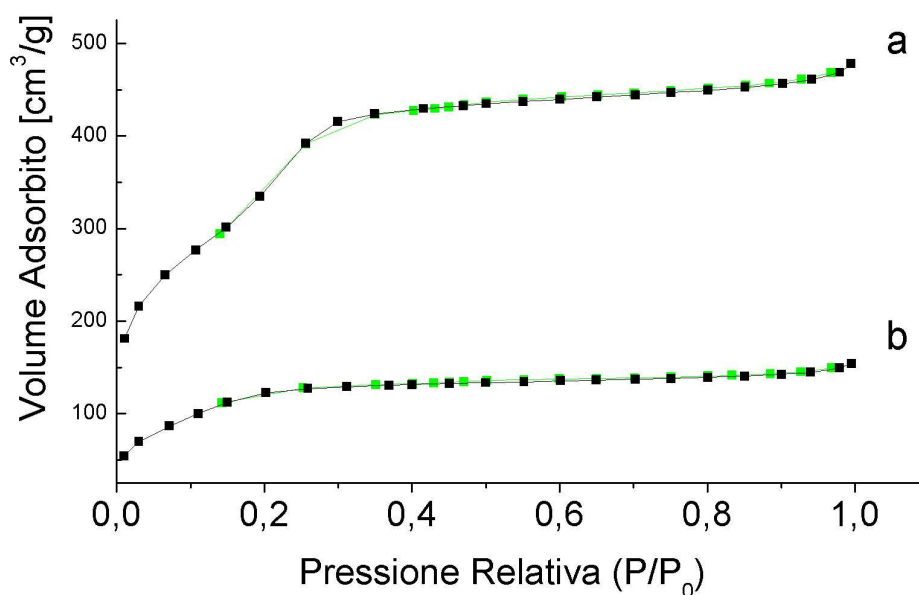


Figura 5 - Isotherme di adsorbimento (curve in nero) – desorbimento (curve in verde) di azoto a 77 K di campioni di MCM-41 non funzionalizzato (a) e modificato con APTES (b)

I dati di adsorbimento di azoto dimostrano che la modificazione chimica non influisce sulla pressione (circa 150 torr) a cui corrisponde l'adsorbimento maggiore di azoto (condensazione capillare nei mesopori). Probabilmente, ciò dipende dalla bassa densità di gruppi SiOH, che provoca una diminuzione del volume dei pori, ma non ne modifica il diametro (Tabella 7).

Campione	S_{BET} (m^2/g)	V_{pori} per $P/P_0=0.8$ (cm^3/g)	D_{pori} (\AA)
MCM-41 calcinato	1150	0.70	38
MCM-41 funzionalizzato con APTES	500	0.52	38

Tabella 7 - Dati di fisisorbimento di azoto per campioni di MCM-41 non funzionalizzato e modificato con APTES

6.3 MCM-48 e formazione di ossidi di Fe sulla sua superficie interna

La silice mesoporosa MCM-48 è stata sintetizzata in accordo con la metodologia riportata nel Capitolo 5, e la sua caratterizzazione è di seguito riportata insieme a quella dei relativi campioni funzionalizzati. In Tabella 8 sono riportate le condizioni in cui sono stati effettuate le prove di funzionalizzazione di MCM-48 con nanoparticelle di ossidi di ferro.

Nome campione	Concentrazione di nitrato di ferro nella soluzione impregnante	Rapporto solido/liquido (mg/ml) utilizzato durante la funzionalizzazione
A	-	-
B	0.01 M	3/50
C	0.5 M	1/50

Tabella 8 - Condizioni per la funzionalizzazione di MCM-48 con nanoparticelle di ossidi di ferro

La presenza di specie ospitate all'interno della struttura mesoporosa può essere riscontrata attraverso una riduzione delle intensità delle riflessioni negli spettri di diffrazione ai raggi X (Kohn et al., 2001). La Figura 6 mostra la riduzione delle tipiche riflessioni dell'MCM-48, partendo dal campione non funzionalizzato, all'aumentare della

concentrazione di nitrato di ferro in soluzione ed al diminuire del rapporto solido/liquido impiegato nella fase di impregnazione.

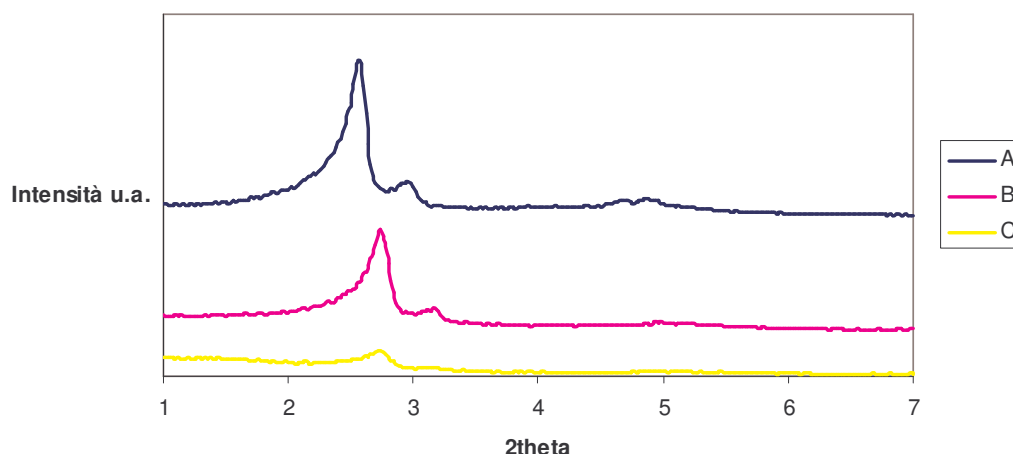


Figura 6 – Spettri XRD di MCM-48 non funzionalizzato (A) e funzionalizzato con ferro (B e C) con concentrazioni della soluzione di contatto e rapporti solido/liquido variabili (vedi Tabella 8)

Sono visibili le crescenti interferenze, legate al riempimento dei pori con quantità crescenti di ossidi di ferro, che attenuano l'intensità della diffrazione.

La Figura 7 mostra le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K dell'MCM-48 non funzionalizzata e dei due materiali caricati con ossidi di ferro.

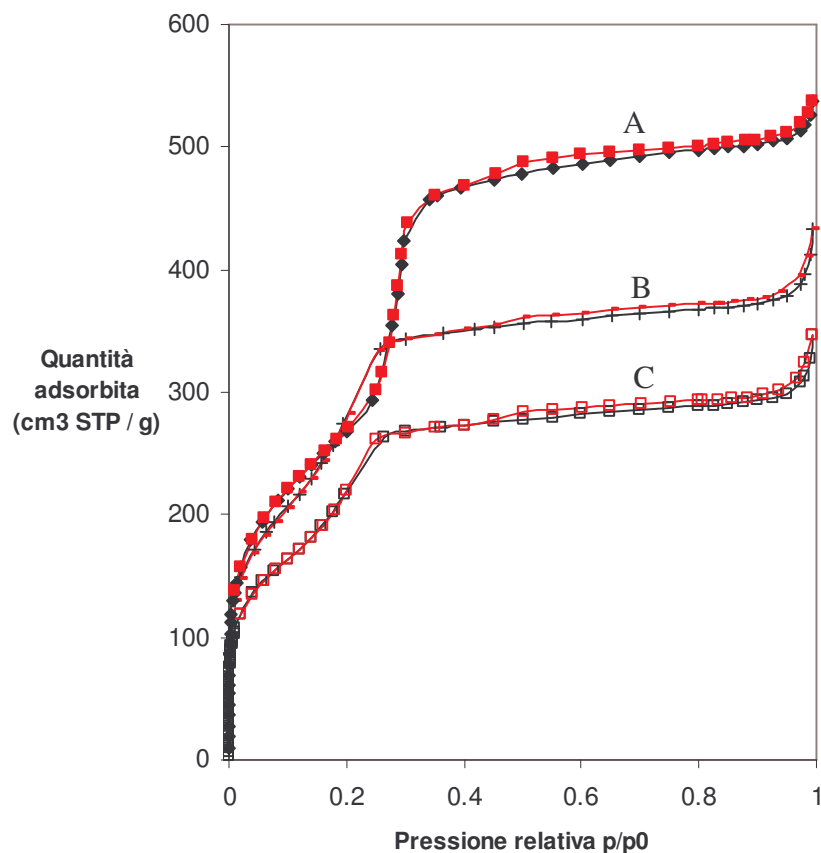


Figura 7 – Isotherme di adsorbimento (curve nere) – desorbimento (curve rosse) di azoto a 77 K in MCM-48 non funzionalizzata (A) e funzionalizzata (B e C) con ferro con concentrazioni della soluzione di contatto e rapporti solido/liquido variabili (vedi Tabella 8)

Tutti i materiali mostrano isoterme di tipo IV (vedi par. 1, Capitolo 3), così come previsto nel caso di sistemi mesoporosi. Per valori di p/p_0 compresi tra 0.2 e 0.3 appare uno step ben definito, rappresentante il riempimento spontaneo dei mesopori dovuto alla condensazione capillare. La quantità di azoto fisisorbito diminuisce all'aumentare del caricamento dei mesopori. Il punto di flesso dei rispettivi step è

spostato verso valori inferiori di p/p_0 , così come previsto per pori più piccoli.

La Figura 8 mostra le distribuzioni dei pori, calcolate col metodo BJH, del MCM-48 non funzionalizzato e dei due materiali caricati con ossidi di ferro. $Dv(\log d)$ indica la derivata del volume dei pori in funzione del logaritmo del diametro.

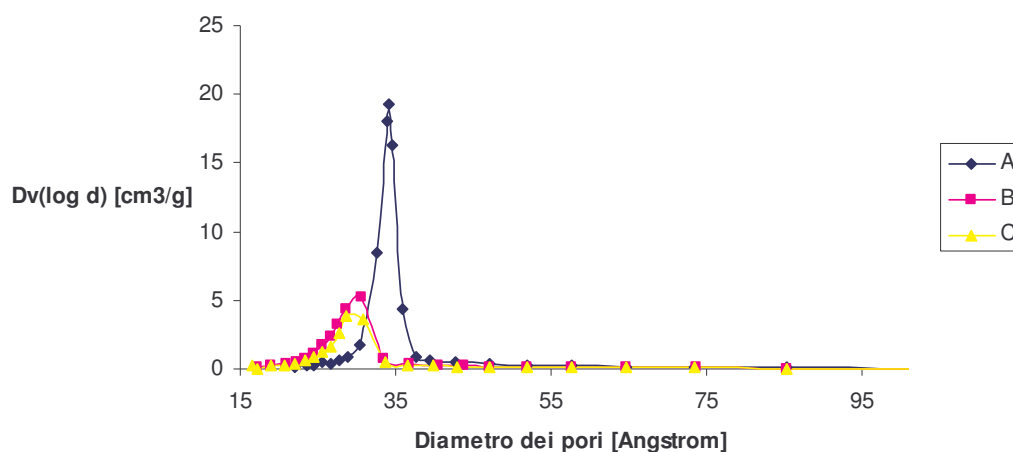


Figura 8 – Distribuzioni dei pori di MCM-48 non funzionalizzato (A) e funzionalizzato con ferro (B e C) con concentrazioni della soluzione di contatto e rapporti solido/liquido variabili (vedi Tabella 8)

Sebbene gli algoritmi impiegati per il calcolo dei diametri di piccoli mesopori (< 5 nm) non siano ancora perfetti, possono tuttavia essere utili a fornire informazioni sulle differenze tra diversi materiali mesoporosi. Studi esaustivi hanno mostrato che il metodo BJH, confrontato con altre procedure per il calcolo della dimensione dei pori, come la Saito-Foley (SF) (Saito et al., 1991) o la “density functional theory” (DFT), fornisce risultati appropriati per determinare le differenze tra campioni di MCM-48 puramente silicei e

funzionalizzati (Thommes et al., 2000). Confrontando le curve in Figura 8, oltre alla riduzione del diametro medio dei pori in seguito all'introduzione delle nanoparticelle di ossidi di ferro, si può osservare, nel caso del campione B, un leggero allargamento della distribuzione. Tale fenomeno è probabilmente dovuto ad un riempimento/ricoprimento dei mesopori leggermente disomogeneo.

Poiché i campioni di MCM-48 contenenti ossidi di ferro continuano a presentare mesoporosità, si può affermare che il ricoprimento della superficie interna della silice è stato realizzato senza generare fenomeni di riempimento completo dei pori. Un quadro completo dei valori delle superfici specifiche S_{BET} e dei diametri medi dei pori d_p (BJH) nei campioni con e senza funzionalizzazione è fornito dalla Tabella 9.

Campione	$S_{\text{BET}}, \text{cm}^2\text{g}^{-1}$	d_p (BJH), Å
A	977	35.52
B	907	31.08
C	712	31.44

Tabella 9 – Dati di fisisorbimento di azoto per MCM-48 non funzionalizzato (A) e funzionalizzato con ferro (B e C) con concentrazioni della soluzione di contatto e rapporti solido/liquido variabili (vedi Tabella 8)

Ci sono due diversi effetti che causano una riduzione della superficie specifica, uno diretto e uno indiretto. Infatti, la formazione, all'interno dei pori, di nanoparticelle di ossidi di ferro, è causa diretta della

riduzione della superficie delle pareti interne della mesostruttura, mentre l'aumento di peso del campione, dovuto alla funzionalizzazione, ne è causa indiretta (Froba et al., 1999).

6.4 MCM-48 ed SBA-15 e inclusione di catene di PEI nei loro canali

La Figura 9 mostra gli spettri di diffrazione ai raggi X di MCM-48 non funzionalizzato e di MCM-48 caricato con PEI utilizzando il rapporto polimero/silice ottimale (MCM-48-PEI-O.R.).

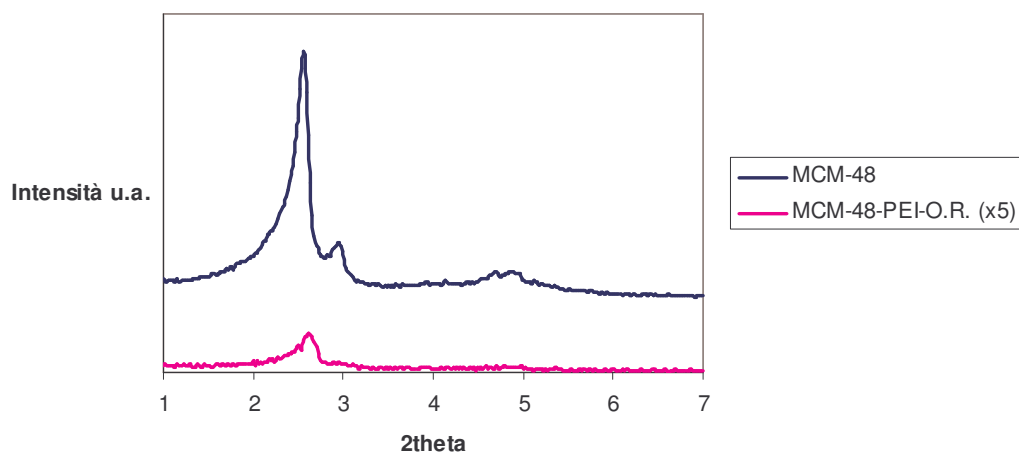


Figura 9 - Spettri di diffrazione ai raggi X dei campioni MCM-48 e MCM-48-PEI-O.R.

La Figura 10 mostra gli spettri di diffrazione ai raggi X di SBA-15 non funzionalizzato e di SBA-15 caricato con PEI utilizzando il rapporto polimero/silice ottimale (SBA-15-PEI-O.R.).

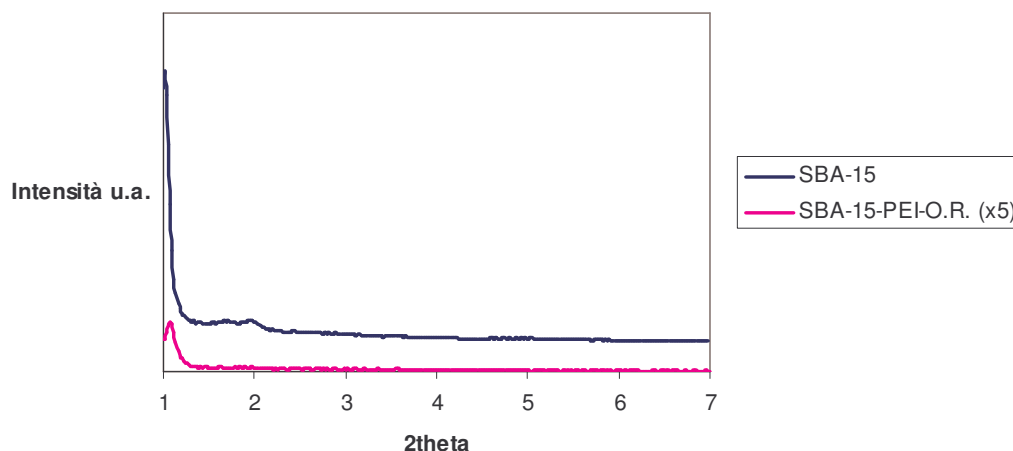


Figura 10 - Spettri di diffrazione ai raggi X dei campioni SBA-15 e SBA-15-PEI-O.R.

Dal confronto degli spettri di diffrazione dei campioni puramente silicei con quelli dei materiali funzionalizzati si evince che i valori degli angoli di diffrazione di Bragg sono molto simili. Si può così affermare che la struttura delle silici mesoporose si è conservata a seguito del caricamento con PEI. Nonostante ciò, l'intensità degli spettri decresce notevolmente dopo la funzionalizzazione. Contemporaneamente, il valore dell'angolo di diffrazione relativo agli indici di Miller (100) aumenta leggermente da 2,58 a 2,67 per i campioni a base di MCM-48, e da 1,04 a 1,09 per i campioni a base di SBA-15. Questi cambiamenti possono essere stati causati dall'effetto di riempimento dei pori delle silici mesostrutturate, nonché dall'eventuale presenza di catene polimeriche sulla superficie esterna delle particelle. Xu et al. (2003) hanno dimostrato che, caricando il MCM-41 con quantità di PEI superiori a quella corrispondente al volume totale dei pori della silice, l'intensità della diffrazione rimane uguale al valore registrato col campione caricato utilizzando il

rapporto polimero/silice ottimale. Se ne può dedurre che, più in generale, la diminuzione dell'intensità di diffrazione e lo spostamento dell'angolo di diffrazione relativo agli indici di Miller (100) verso valori più elevati è univocamente collegato all'occupazione dei pori delle silici mesostrutturate da parte delle catene polimeriche.

La Figura 11 mostra gli spettri FTIR dell'MCM-48 non funzionalizzato e dei campioni modificati con PEI a diversi livelli di caricamento.

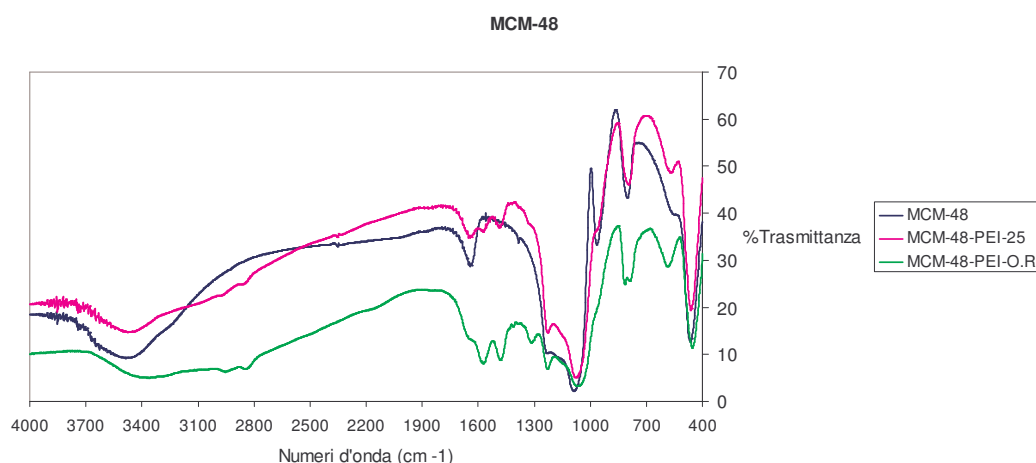


Figura 11 - Spettri FTIR dell'MCM-48 non funzionalizzato e modificato con PEI a diversi livelli di caricamento

In tutti e tre i campioni è chiaramente visibile lo stretching, intorno a 3500 cm⁻¹, attribuibile all'idrossido di sodio utilizzato per la sintesi, nonché lo stretching tra 1100 e 1000 cm⁻¹ tipico del legame Si-O-Si. Si nota invece come manchi, nel caso del campione non funzionalizzato, lo stretching, tra 3000 e 2850 cm⁻¹, generalmente

attribuibile alla presenza di legami C-H e visibile in maniera sempre più marcata, nei campioni funzionalizzati, all'aumentare del contenuto in polimero (Pretsch et al., 1983).

La Figura 12 mostra gli spettri FTIR del SBA-15 non funzionalizzato e dei campioni modificati con PEI a diversi livelli di caricamento.

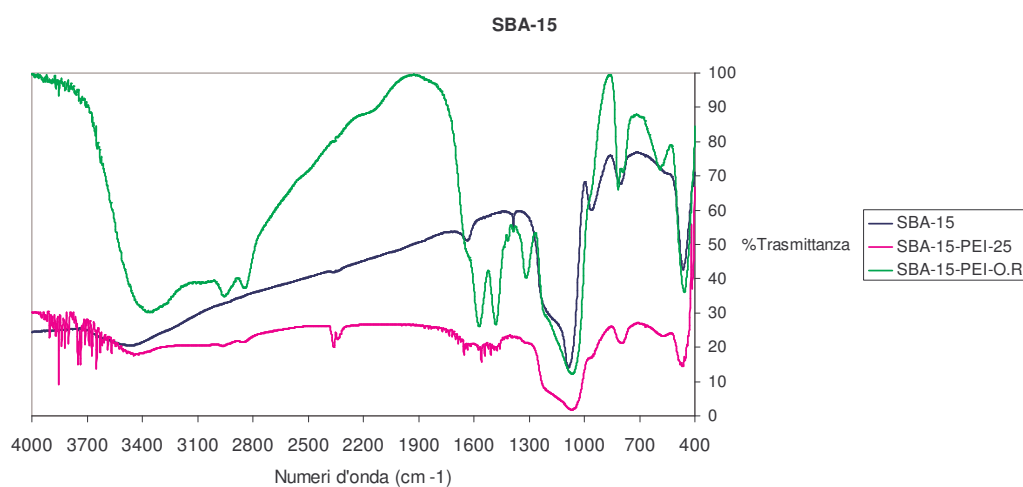


Figura 12 - Spettri FTIR del SBA-15 non funzionalizzato e modificato con PEI a diversi livelli di caricamento

Anche in questo caso è chiaramente visibile lo stretching, tra 1100 e 1000 cm⁻¹, tipico del legame Si-O-Si. I campioni funzionalizzati, oltre a presentare lo stretching tra 3000 e 2850 cm⁻¹, sono caratterizzati dall'esistenza di un fenomeno di bending tra 1600 e 1450 cm⁻¹. Queste ultime due proprietà degli spettri, laddove si presentino contemporaneamente, sono indicative dell'esistenza di legami N-H, i quali sono effettivamente presenti all'interno delle catene di PEI (Pretsch et al., 1983). Si può, quindi, affermare che, per entrambe le tipologie di materiali considerati, si è riuscito ad impregnare la matrice silicea con le catene polimeriche. L'indagine FTIR non

consente, però, di comprendere se le catene di PEI sono presenti sulla superficie esterna della silice oppure all'interno del sistema mesoporoso.

La figura 13 mostra le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K relative ai materiali prodotti.

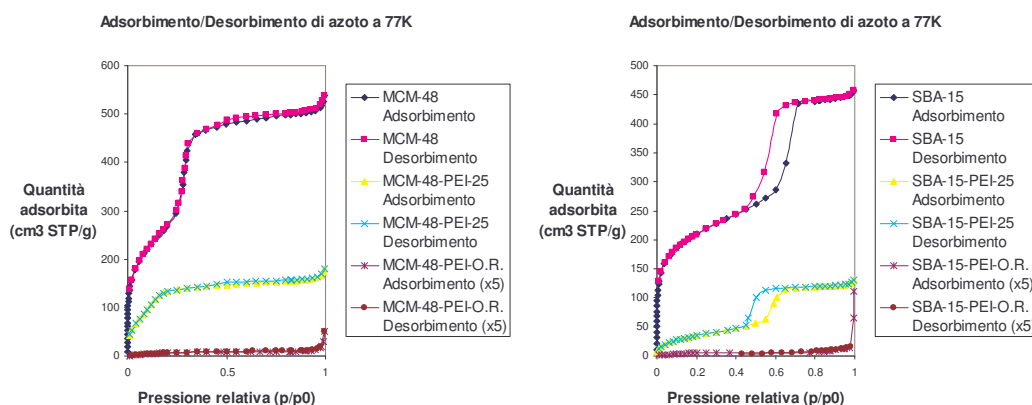


Figura 13 – Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto a 77 K per silici mesostrutturate non funzionalizzate (MCM-48, SBA-15) e modificate con polietileniminina (PEI)

Le silici non funzionalizzate presentano isoterme di tipo IV (vedi par. 1, capitolo 3). All'aumentare del livello di caricamento con PEI, si può osservare come le catene polimeriche riempiano progressivamente i mesopori, fino ad impedirne completamente l'accesso alle molecole di azoto. Ciò si evince dalla forma delle isoterme relative ai campioni col maggior livello di caricamento, le quali risultano essere del tipo II (vedi par. 1, capitolo 3), caratteristico dei materiali non porosi.

Le Figure 14 e 15 mostrano le distribuzioni delle dimensioni dei pori relative ai materiali prodotti.

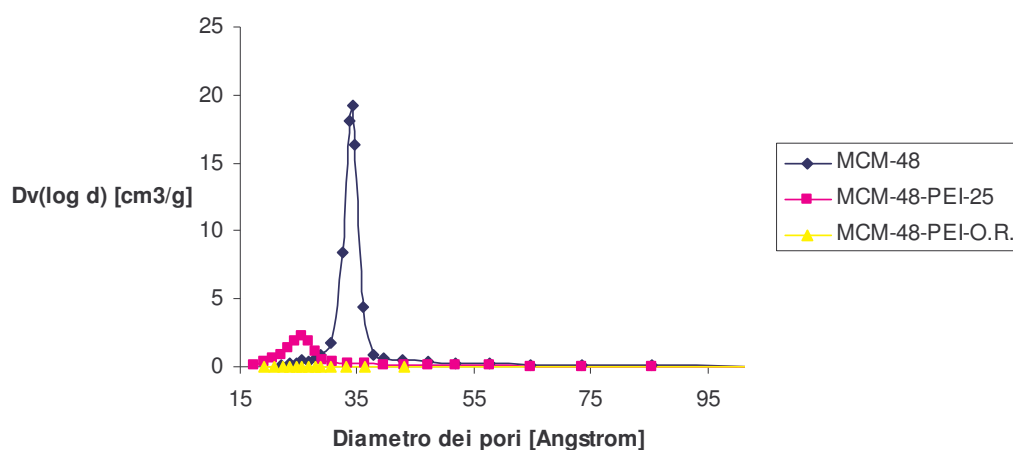


Figura 14 – Distribuzione della dimensione dei pori del MCM-48 non funzionalizzato e modificato con PEI a diversi livelli di caricamento

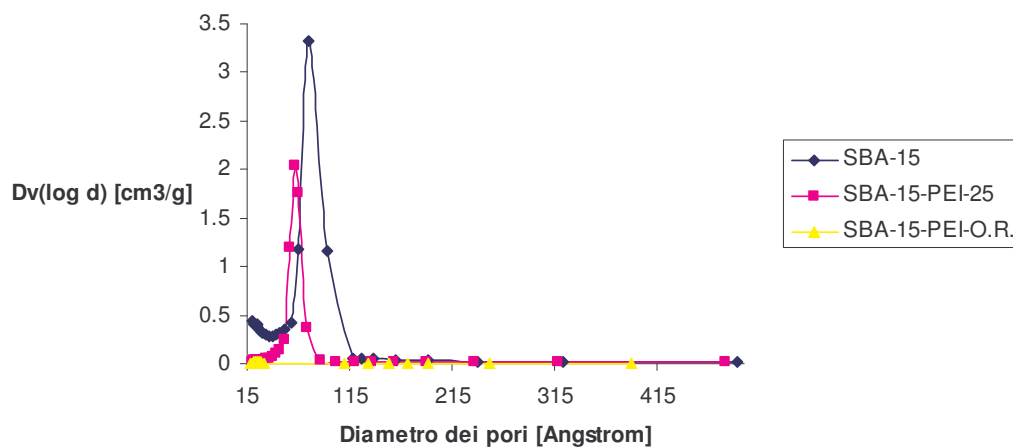


Figura 15 – Distribuzione della dimensione dei pori del SBA-15 non funzionalizzato e modificato con PEI a diversi livelli di caricamento

Le dimensioni medie dei pori per il MCM-48 ed il SBA-15 non funzionalizzati sono, rispettivamente, pari a 35.5 e 54.8 Å. Come si

evince dall'ispezione delle distribuzioni per i campioni a medio contenuto in PEI, la dimensione dei pori è diminuita in seguito al caricamento. Quando la quantità di polimero caricata è tale da occupare un volume pari a quello dei pori delle strutture ospitanti, esso impedisce completamente l'accesso alle molecole di azoto: di conseguenza, le distribuzioni delle dimensioni dei pori assumono una forma completamente piatta. Per quanto riguarda le superfici specifiche, i valori relativi ai campioni non funzionalizzati sono risultati pari a $977 \text{ m}^2/\text{g}$ per il MCM-48 ed a $752 \text{ m}^2/\text{g}$ per il SBA-15. In seguito al caricamento con PEI, la superficie specifica diminuisce all'aumentare del contenuto in polimero, così come mostrato in Figura 16. In virtù di quanto già osservato relativamente alla diminuzione delle dimensioni dei pori, si può affermare che il valore di superficie specifica calcolato per i campioni MCM-48-PEI-O.R. (pari a $6 \text{ m}^2/\text{g}$) e SBA-15-PEI-O.R. ($5 \text{ m}^2/\text{g}$) rappresenta una stima della superficie esterna delle particelle di silice.

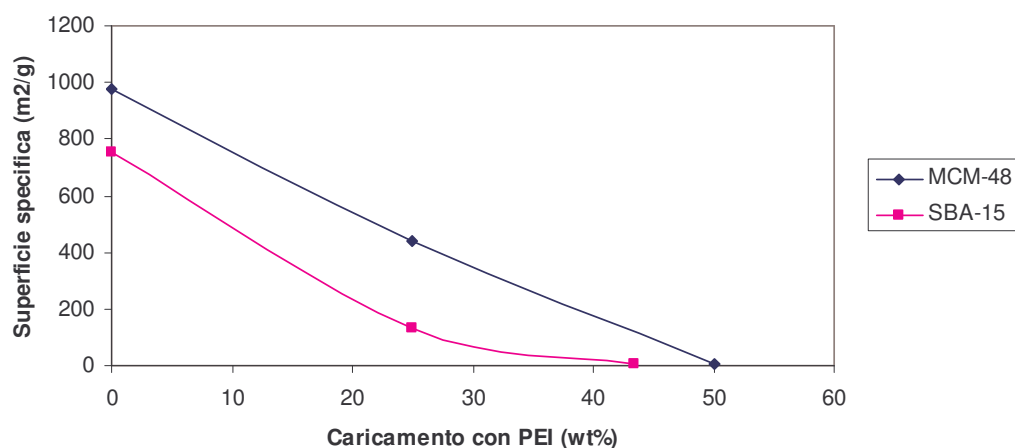


Figura 16 – Superfici specifiche di MCM-48 e SBA-15 per diversi livelli di caricamento con PEI

In conclusione, tutti i risultati relativi all'analisi microporosimetrica costituiscono la conferma del fatto che, in seguito al processo di impregnazione umida, le catene polimeriche vengono introdotte con successo all'interno del sistema di mesopori delle silici nanostrutturate.

6.5 Valutazione delle proprietà di adsorbimento della mesostruttura MCM-41 funzionalizzata con APTES nei confronti della CO₂

La Figura 17 riporta le isoterme di adsorbimento - desorbimento di CO₂ a 25 °C per i campioni di MCM-41 non funzionalizzato e modificato con APTES.

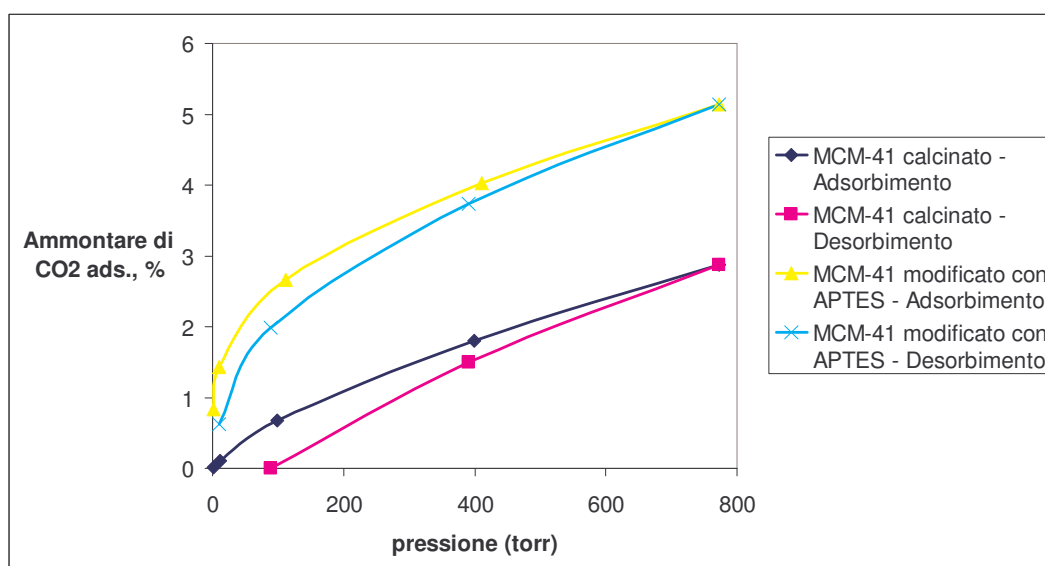


Figura 17 - Isotherme di adsorbimento - desorbimento di CO₂ a 25 °C per campioni di MCM-41 non funzionalizzato e modificato con APTES

La capacità di adsorbimento ad 1 atm dell'MCM-41 funzionalizzato con APTES risulta superiore a quella del materiale non funzionalizzato e degli altri termini della famiglia M41S sottoposti alla stessa tipologia di modificazione (Kim et al., 2005). Entrambe le isoterme presentano isteresi, ed il ramo di desorbimento è sempre più

basso del ramo di adsorbimento. Ciò suggerisce che la capacità di desorbimento è prossima al 100% per entrambi i campioni. Dall'analisi della forma delle isoterme si evince che, per pressioni relativamente basse, i campioni sfruttano solo parzialmente la propria capacità massima di adsorbimento (definita, in questo caso, come la quantità di CO₂ adsorbita a 760 torr). Di conseguenza, definendo la capacità di adsorbimento utile (“working capacity”) di un adsorbente come la differenza tra la quantità di gas adsorbita ad 1 atm e la quantità di gas adsorbita a 0.2 atm, si può rilevare, per il MCM-41 funzionalizzato con APTES, che tale parametro, rispetto alla CO₂, ha un valore pari a 2.7% in peso. Tale valore, pur non essendo elevatissimo, rende questo materiale adatto per l'impiego in processi di separazione gassosa a basso impatto energetico come il “pressure swing adsorption” (PSA) (Ruthven, 2000). Bisogna, infine, mettere in evidenza il fatto che la matrice mesostrutturata utilizzata per la funzionalizzazione è stata realizzata, in questo caso, utilizzando un surfattante (NONFIX 10) estremamente economico e biodegradabile, nonché una fonte di silice (silicato di sodio) altrettanto conveniente e facilmente reperibile (Pasqua et al., 2004). L'economicità dell'adsorbente rappresenta un prerequisito fondamentale nell'ambito di processi, come il PSA, che vengono impiegati laddove è necessario trattare notevoli portate di gas e non è richiesta una purificazione spinta.

6.6 Valutazione delle proprietà di adsorbimento della mesostruttura MCM-48 funzionalizzata con Fe nei confronti di CO₂

La Figura 18 riporta l'isoterma di adsorbimento di CO₂ a 20 °C per il campione di MCM-48 funzionalizzato con Fe (campione C della Tabella 8 del par. 3, Capitolo 6): la curva è stata ottenuta con tecnica gravimetrica.

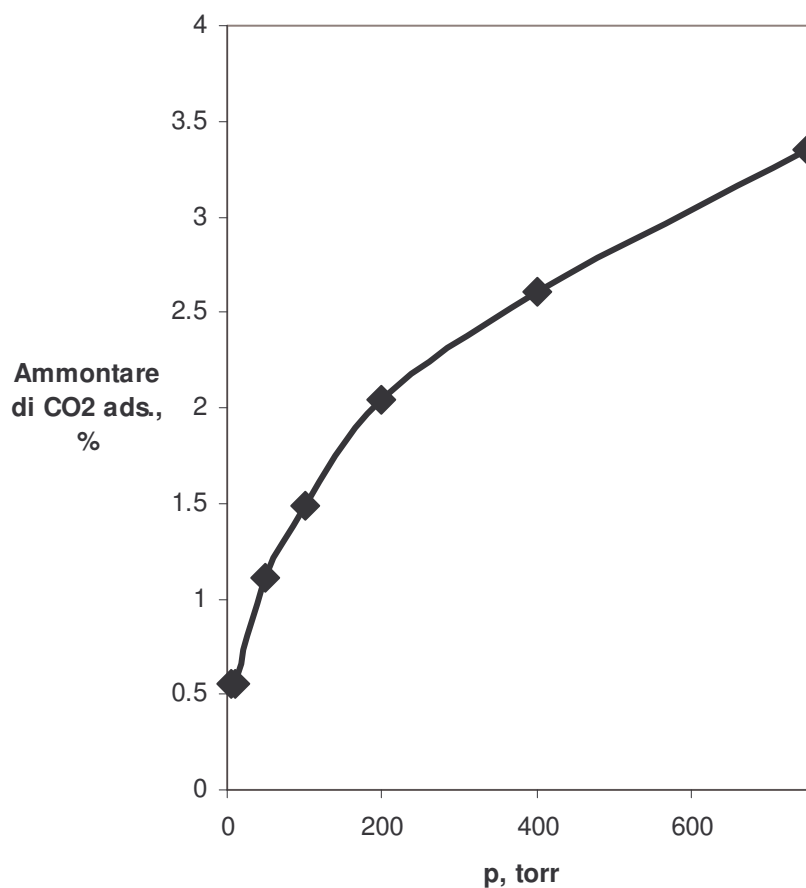


Figura 18 - Isoterma di adsorbimento di CO₂ a 20 °C per MCM-48 funzionalizzato con Fe

Il risultato ottenuto non è favorevolmente confrontabile con altri riportati in letteratura (Macario et al., 2005). Probabilmente, l'introduzione post sintesi di ossidi di ferro all'interno della silice mesoporosa non dota il materiale delle stesse caratteristiche di cui godrebbe nel caso di una introduzione di Fe nel framework (come riportato da Macario et al., 2005) In questo secondo caso, però, la letteratura ha evidenziato comunque la tendenza del Fe a migrare verso l'esterno del framework siliceo piuttosto che a rimanere all'interno del framework stesso (Li et al., 2005).

In aggiunta alla scarsa capacità di adsorbimento, si è riscontrata, nel campione caratterizzato, grande difficoltà nel far desorbire la CO₂ catturata: evidentemente, l'interazione delle molecole di gas con le particelle di ossidi di ferro presenti all'interno dei pori della silice è molto forte. L'impiego di questo tipo di funzionalizzazione produce, dunque, materiali non adatti ad operazioni di rimozione di CO₂, poiché, in ambito industriale, la reversibilità di tale processo rappresenta un requisito fondamentale.

6.7 Valutazione delle proprietà di adsorbimento delle mesostrutture MCM-48 ed SBA-15 funzionalizzate con PEI nei confronti di CO₂

Le Figure 19 e 20 mostrano le isoterme di adsorbimento/desorbimento di CO₂ a 75 °C relative alle mesostrutture non funzionalizzate e sui rispettivi termini modificati con PEI a diversi livelli di caricamento.

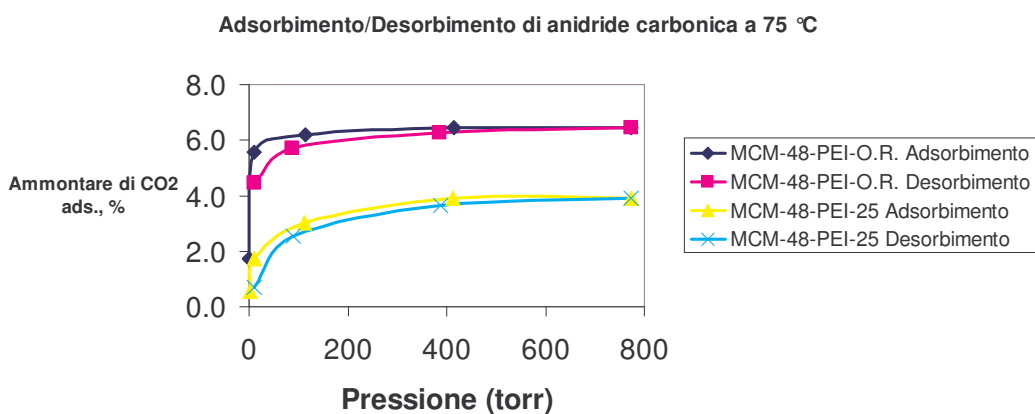


Figura 19 - Isotherme di adsorbimento/desorbimento di CO₂ a 75 °C su campioni di MCM-48 funzionalizzato con PEI

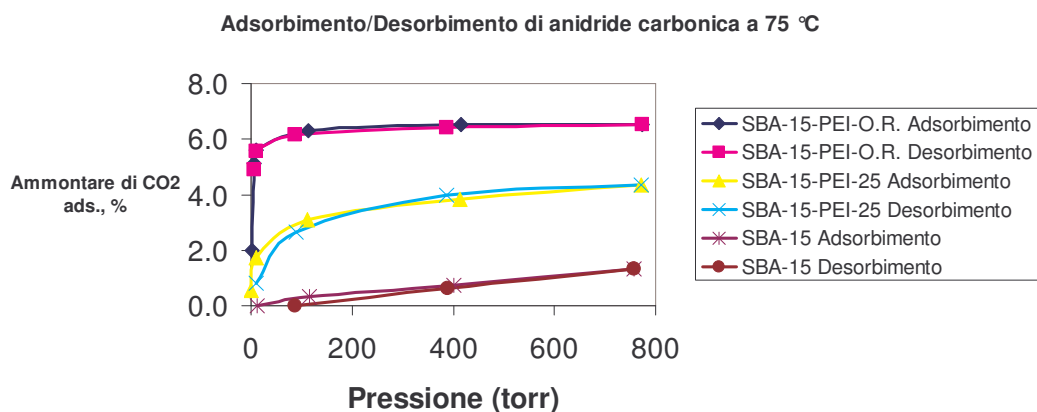
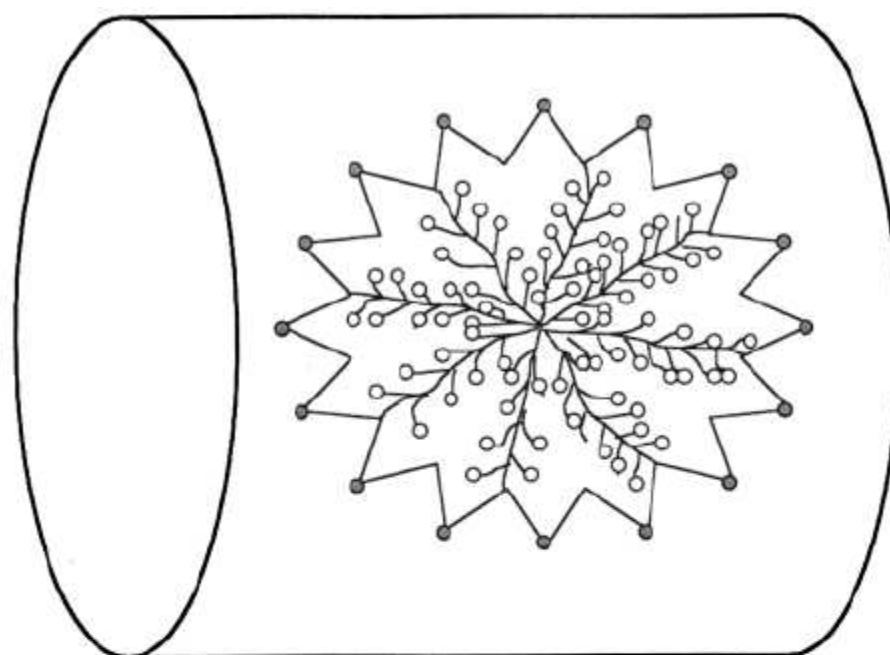


Figura 20 - Isotherme di adsorbimento/desorbimento di CO₂ a 75 °C su SBA-15 non funzionalizzato e modificato con PEI a diversi livelli di caricamento

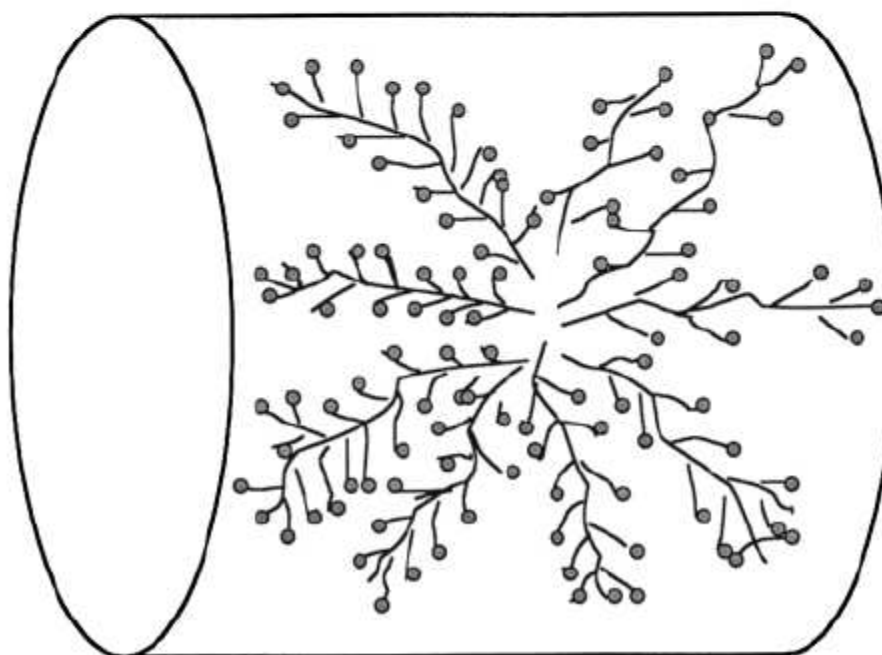
In Figura 19 mancano i dati relativi al MCM-48 non funzionalizzato, in quanto per tale materiale non sono stati rilevati fenomeni di adsorbimento significativi. Il campione MCM-48-PEI-O.R. presenta una capacità massima di adsorbimento alquanto superiore rispetto a materiali, sempre basati su MCM-48 e sottoposti a funzionalizzazioni con diverse specie organiche, riportati in letteratura (Kim et al., 2005). Per quanto riguarda il campione SBA-15-PEI-O.R., il materiale prodotto presenta una capacità massima di adsorbimento alquanto superiore rispetto allo stesso termine mesostrutturato funzionalizzato con APTES (Chang et al., 2003). I campioni funzionalizzati di SBA-15 presentano isoterme in cui il ramo di adsorbimento e quello di desorbimento sono quasi perfettamente sovrapponibili. I materiali basati su MCM-48, invece, presentano dei lievi fenomeni di isteresi, anche se il ramo di desorbimento è sempre più basso rispetto a quello di adsorbimento: di conseguenza, si può affermare che tutti i campioni

prodotti presentano una capacità di desorbimento prossima al 100%, e sono, quindi, completamente rigenerabili sotto vuoto.

La scelta di eseguire le prove di adsorbimento a 75°C è dettata dal fatto che a tale temperatura la capacità di adsorbimento dei materiali prodotti raggiunge il suo valore massimo (Xu et al., 2002). L'adsorbimento di CO₂ su PEI o su silice mesostrutturata è un processo esotermico. La capacità di adsorbimento a temperatura ambiente dovrebbe, quindi, essere superiore che a 75 °C. In realtà, come riportato in letteratura, avviene il fenomeno contrario. La Figura 21 mostra il meccanismo proposto per giustificare tale anomalia. A temperatura ambiente (A), il PEI è presente nei canali della silice sotto forma di particelle nanometriche. In questo caso, i siti affini alla CO₂ che possono interagire col gas sono solo quelli che si trovano sulla superficie delle particelle. I siti affini alla CO₂ presenti nelle particelle nanometriche possono interagire col gas solo quando esso è diffuso all'interno delle particelle stesse. Questo è un processo controllato cineticamente, in quanto l'accesso della CO₂ ai siti affini all'interno delle particelle di PEI è soggetto a limitazioni diffusionali, ed il gas può raggiungere tutti i siti disponibili soltanto in tempi talmente lunghi da risultare non significativi da un punto di vista pratico. Quando la temperatura raggiunge i 75 °C (B), un maggior numero di siti affini alla CO₂ risulta direttamente esposto al gas: di conseguenza, a parità di tempi di misura, la capacità di adsorbimento risulta maggiore rispetto a quella rilevata a temperatura ambiente. Aumentando ulteriormente la temperatura, la capacità di adsorbimento diminuisce, in quanto cominciano a verificarsi fenomeni di degradazione termica delle catene polimeriche (Xu et al., 2002).



(A)



(B)

Figura 21 – Rappresentazione schematica delle condizioni del PEI nella silice mesostrutturata a temperatura ambiente (A) ed a 75 °C (B).

I punti scuri rappresentano i siti per l'adsorbimento attivi, quelli bianchi i siti nascosti (Xu et al., 2002)

Analizzando la forma delle isoterme ottenute, si evidenzia come la capacità massima di adsorbimento venga già saturata per valori molto bassi della pressione parziale di CO₂: questo comportamento si riscontra tipicamente nei processi di adsorbimento chimico. In base a quanto suggerito dalla letteratura (Xu et al., 2002), si può affermare che, nel caso di silici mesostrutturate funzionalizzate con PEI, la reazione principalmente responsabile per l'interazione chimica della CO₂ con i gruppi amminici consiste nella formazione di carbammato:



Così come riscontrato nella grande maggioranza degli adsorbenti chimici, anche i materiali prodotti in questa fase del lavoro presentano, quindi, una capacità utile tendente a zero, e non possono, di conseguenza, essere impiegati in processi tradizionali di rimozione di CO₂ (come, ad esempio, il PSA), con i quali si possono trattare notevoli portate di gas, senza però ottenere una purificazione spinta. L'utilizzo di sistemi basati su silici mesostrutturate funzionalizzate con PEI può, in compenso, rappresentare un'ottima soluzione laddove sia necessario ottenere piccole portate di gas estremamente pure, come nel caso dei flussi di idrogeno che alimentano le celle a combustibile: in un contesto simile, il costo legato alla produzione del materiale e del vuoto spinto necessario per la rigenerazione dell'adsorbente verrebbe bilanciato dal notevole valore aggiunto delle correnti di gas trattate.

CAPITOLO 7

RIEPILOGO E VALUTAZIONI CONCLUSIVE

La sperimentazione effettuata nel presente lavoro ha avuto come finalità la sintesi di un materiale mesoporoso adsorbente adatto per la rimozione di anidride carbonica da effluenti gassosi.

Nella prima fase del lavoro sono stati prodotti campioni di silice mesostrutturata MCM-41 in poche decine di minuti utilizzando l'irraggiamento con microonde. Le condizioni di lavoro ottimali per questo processo sono state: $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t = 45\text{ min}$. Il prodotto della sintesi ottimizzata in microonde presenta, però, fenomeni di ostruzione dei pori che sono difficilmente azzerabili nonostante l'estrema cura riposta nella fase di preparazione del materiale (Kruk et al., 2002).

Nella seconda fase, sono stati sintetizzati, utilizzando reagenti economici e non inquinanti, campioni di MCM-41 che poi sono stati funzionalizzati con amminopropiltrietsossilano (APTES). La procedura di modificazione ha influito sulla struttura del solido, in modo tale che il campione modificato mostra una superficie specifica ed un volume dei pori più piccoli rispetto ai corrispondenti valori dell'originario materiale calcinato. Ciò è dovuto all'impianto dei gruppi organosilani sulla matrice inorganica. La capacità di adsorbimento di CO_2 ad 1 atm dell'MCM-41 funzionalizzato con APTES risulta superiore a quella di altri termini della famiglia M41S sottoposti alla stessa tipologia di modificazione (Kim et al., 2005), e la

capacità di desorbimento è prossima al 100%. Il MCM-41 funzionalizzato con APTES presenta una capacità di adsorbimento utile che, pur non essendo elevatissima, rende questo materiale adatto per l'impiego in processi di separazione gassosa a basso impatto energetico come il “pressure swing adsorption” (PSA) (Ruthven, 2000).

Nella terza fase del lavoro sono stati sintetizzati, per via idrotermale, campioni di MCM-48 che sono stati funzionalizzati con ferro per mezzo di un trattamento post-sintesi (Kohn et al., 2001). Il ricoprimento della superficie interna della silice con ossidi di ferro è stato realizzato in maniera uniforme e senza generare fenomeni di riempimento completo dei pori. I campioni prodotti hanno mostrato una scarsa capacità di adsorbimento, nonché una grande difficoltà nel far desorbire la CO₂ catturata, con conseguente impossibilità di proporre tali materiali in processi industriali di rimozione reversibile del gas.

Nella quarta ed ultima fase di lavoro sono stati sintetizzati campioni di MCM-48 e di SBA-15 successivamente funzionalizzati con polietilenimina (PEI). Si è verificato come, in seguito ad un processo di impregnazione umida, le catene polimeriche vengano introdotte con successo all'interno del sistema di mesopori delle silici nanostrutturate. Il composito a base di MCM-48 presenta una capacità massima di adsorbimento alquanto superiore rispetto a materiali omologhi già riportati in letteratura (Kim et al., 2005). Per quanto riguarda, invece, il materiale a base di SBA-15, non sono stati reperiti, in letteratura, risultati relativi allo stesso tipo di funzionalizzazione. Questo materiale, peraltro, presenta una capacità massima di

adsorbimento alquanto superiore rispetto allo stesso termine mesostrutturato funzionalizzato con APTES (Chang et al., 2003). Tutti i campioni prodotti in quest'ultima fase di lavoro presentano capacità di desorbimento del 100%. Analizzando la forma delle isoterme ottenute, si evidenzia come la capacità massima di adsorbimento venga già saturata per valori molto bassi della pressione parziale di CO₂: questo comportamento si riscontra tipicamente nei processi di adsorbimento chimico. L'utilizzo di sistemi basati su silici mesostrutturate funzionalizzate con PEI può rappresentare un'ottima soluzione laddove sia necessario ottenere piccole portate di gas estremamente pure, come nel caso dei flussi di idrogeno che alimentano le celle a combustibile.

Concludendo, la ricerca condotta ha evidenziato come la funzionalizzazione di silici mesostrutturate con diverse molecole organiche permetta di realizzare materiali adsorbenti specifici per la CO₂ dalle caratteristiche complementari. Nell'ambito di un possibile sviluppo del presente lavoro, infatti, un sistema come il MCM-41-APTES può essere proposto laddove si debbano trattare notevoli portate di gas senza che vi sia la necessità di realizzare una rimozione accurata della CO₂. Ove necessario, i flussi così ottenuti potrebbero essere messi a contatto con materiali, come il MCM-48- ed il SBA-15-PEI, che permettono di raggiungere i livelli di purezza più elevati.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- D. Aiello, R. Aiello, D. Caputo, C. Colella, P. Frontera, F. Iucolano, L. Pasqua, in press.
- M. Alvaro, B. Ferrer, V. Fornés, H. Garcia, *Chem. Commun.* (2001) 2546.
- M. Alvaro, M. Benitez, D. Das, B. Ferrer, H. Garcia, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2222.
- C. Anceau, S. Brasselet, J. Zyss, P. Gadenne, *Opt. Lett.* 28 (2003) 713.
- V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* (1999) 2373.
- T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 1808.
- T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* 402 (1999) 867.
- T. Asefa, M. Kruk, M. J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grondy, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8520.
- S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242.
- C. Baleizao, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, *Chem. Commun.* (2003) 1860.
- R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982.
- E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1816.

J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.

P. Behrens, *Adv. Mater.* 5 (1993) 127-132.

M. Benjelloun, P. Van der Voort, P. Cool, O. Collart, E. F. Vansant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 127.

P. V. Bernhardt, G. A. Lawrance, *Coord. Chem. Rev.* 104 (1990) 297.

E. Besson, A. Mehdi, D. A. Lerner, C. Rey  , R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 803.

E. Besson, A. Mehdi, V. Matura, Y. Guari, C. Rey  , R. J. P. Corriu, *Chem. Commun.* (2005) 1775.

N. Bion, P. Ferreira, V. Anabela, I. S. Goncalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem* 13 (2003) 1910.

J. L. Blin, A. Becue, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, B. L. Su, *Microporous Mesoporous Mater.* 44 (2001) 41.

C. Boissiere, A. Larbot, A. van der Lee, P. J. Kooyman, E. Prouzet, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2902.

C. Boissiere, A. van der Lee, A. E. Mansouri, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem. Commun.* (1999) 2047.

L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson, S. Kaliaguine, *Mesoporous Sieves, Proceedings of the 1st International Symposium, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 117, 1998.

W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. Van Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *J. Catal.* 182 (1999) 156.

A. B. Bourlinos, M. A. Karakassides, D. Petridis, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4375.

D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, Wiley, New York, 1974.

S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.

S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, Chem. Commun. (1996) 1367.

M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, Chem. Mater. 13 (2001) 4760.

D. Caputo, B. de' Gennaro, M. Pansini, C. Colella, Studies in Surf. Sci. and Cat. 140 (2001) 121.

K. Cassiers, P. Van der Voort, E. F. Vansant, Chem. Commun. (2000) 2489.

K. Cassiers, P. Van Der Voort, T. Linssen, E. F. Vansant, O. Lebedev, J. Van Landuyt, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 3690.

K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, Chem. Mater. 14 (5) (2002) 2317.

A. L. Chaffee, S. W. Delaney, G. P. Knowles, Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. (2002) 223.

A. C. C. Chang, S. S. C. Chuang, M. Gray, Y. Soong, Energy Fuels 17 (2003) 468.

C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, Micropor. Mater. 2 (1993) 27.

L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, K. Maeda, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1216.

C. F. Cheng, D. H. Park, J. Klinowski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 193.

J. Choma, M. Jaroniec, W. Burakiewicz-Mortka, M. Kloske, Appl. Surf. Sci. 196 (2002) 216.

O. Collart, P. Van der Voort, E. F. Vansant, et al., J. Phys. Chem. B 105 (2201) 12771.

P. Cool, E. F. Vansant, Molecular Sieves - Science and Tecnology 1 (1998) 265-288.

P. Corbo, F. Migliardini, D. Caputo, C. Colella, F. Iucolano, R. Aiello, F. Crea, SAE Technical Paper Series 2001-01-066 (2001) 51.

R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Rey  , C. R. Acad. Sci. Ser. IIC (1999) 35.

R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Rey  , C. Thieuleux, A. Frenkel, A. Gibaud, New J. Chem. 28 (2004) 156.

R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Rey  , C. Thieuleux, Chem. Commun. (2002) 1382.

R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Rey  , C. Thieuleux, Chem. Mater. 16 (2004) 159.

R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Rey  , C. Thieuleux, New J. Chem. 27 (2003) 905.

R. J. P. Corriu, C. Hoarau, A. Mehdi, C. Reye, Chem. Commun. (2000) 71.

R. J. P. Corriu, E. Lancelle, A. Mehdi, C. Rey  , S. Brandes, R. Guillard, J. Mater. Chem. 12 (2002) 1355.

R. J. P. Corriu, F. Embert, Y. Guari, A. Mehdi, C. Reye, Chem. Commun. (2001) 1116.

R. J. P. Corriu, F. Embert, Y. Guari, C. Rey  , R. Guillard, Chem. Eur. J. 8 (2002) 5732.

R. J. P. Corriu, L. Datas, Y. Guari, A. Mehdi, C. Rey  , C. Thieuleux, Chem. Commun. 2001, 763.

N. Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula, Chem. Commun. (1994) 967.

O. Dad, G. A. Ozin, Adv. Mater. 13 (2001) 1182.

M. E. Davis, Nature 364 (1993) 391.

M. E. Davis, Studies in Surf. Sci. And Cat. 135 (2001) 29.

P. E. A. De Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1639.

Y. Ding, E. Alpay, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 3461.

A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1988.

K. J. Edler, J. W. White, Chem. Mater. 9 (1997) 1226.

A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, D. F. Chmelka, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 3596.

E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Tokyo, Japan, in: Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward (Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 28, 1986.

E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, Proceedings of the International Symposium on Zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 37, 1988.

B. Folch, J. Larianova, Y. Guari, C. Guerin, A. Mehdi, C. Rey  , J. Mater. Chem. 14 (2004) 2703.

M. Froba, R. Kohn, G. Bouffaud, O. Richard, G. van Tendeloo, Chem. Mater. 11 (1999) 2858.

A. Galarneau, A. Barodawalla, T. J. Pinnavaia, Nature 374 (1995) 529-531.

A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, L. Mollo, B. Fubini, M. F. Ottaviani, *J. Colloids Int. Sci.* 201 (1998) 105.

E. R. Gilliland, H. L. Bliss, C. E. Kip, *Journal of the American Chemical Society* 63 (1941) 2088.

C. G. Goltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* 9 (1997) 431.

C. A. Grande, J. D. P. Araujo, S. Cavenati, N. Firpo, E. Basaldella, A. E. Rodrigues, *Langmuir* 20 (2004) 5291.

S. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface and Porosity*, Academic Press, San Diego (1997).

N. Grisdanurak, S. Chiarakorn, J. Wittayakun, *Korean J. Chem. Eng.* 20 (2003) 950.

M. Grun, I. Lauer, K. K. Unger, *Adv. Mater.* 9 (1997) 254.

Y. Guari, C. Thieuleux, A. Mehdi, C. Rey  , R. J. P. Corriu, S. Gomez-Gallardo, K. Philippot, B. Chaudret, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2017.

Y. Guari, K. Soulantica, K. Philippot, C. Thieuleux, A. Mehdi, C. Rey  , B. Chaudret, R. J. P. Corriu, *New J. Chem.* 7 (2003) 1029.

W. Guo, I. Kim, C. S. Ha, *Chem. Commun.* (2003) 2692.

V. Y. Gusev, X. Feng, Z. Bu, G. L. Haller, J. A. O'Brien, *J. Phys. Chem. B* 100 (1996) 1985.

M. Hartmann, C. Bischof, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6230.

N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Chem. Lett.* 33 (2004) 510.

H. Y. Huang, R. T. Yang, D. Chinn, C. L. Munson, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2427.

R. W. Hughes, D. Lu, E. J. Anthony, Y. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 5529.

G. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, et al., *Nature* 368 (1994) 317.

Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1147.

Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, et al., *Nature* 368 (1994) 317.

Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science* 268 (1995) 1324.

S. Inagaki, S. Guan, T. Oshuna, O. Terasaki, *Nature* 416 (2002) 304.

S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Oshuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9611.

Y. Inaki, H. Yoshida, K. Kimura, S. Inagaki, Y. Fukushima, T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5293.

M. Jaroniec, M. Kruk, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3169.

M. Jaroniec, M. Kruk, J. P. Olivier, *Langmuir* 15 (1999) 5410.

S. Jun, J. M. Kim, R. Ryoo, Y.-S. Ahn, M.-K. Han, *Microporous Mesoporous Mater.* 41 (2000) 119.

H. G. Karge, J. Weitkamp, *Molecular Sieves - Science and Tecnology: Synthesis*, Springer, Heidelberg, 1998.

S. Kawi, M. W. Lai, *Chem. Commun.* (1998) 1407.

S. Kawi, S.-C. Shen, *Mater. Lett.* 42 (2000) 108.

J. M. Kim, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* (2001) 1159.

S. Kim, J. Ida, V. V. Guliants, J. Y. S. Lin, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6287.

I. Kiricsi, G. Pal-Borbely, J. B. Nagy, H. G. Karge (Eds) *Porous materials in environmentally friendly processes*, *Studies in Surf. Sci. and Cat.* 125 (1999).

R. Kohn, M. Froba, *Catalysis Today* 68 (2001) 227.

K. A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nakata, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9436.

C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.

- M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961.
- M. Kruk, M. Jaroniec, M. L. Pena, F. Rey, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4434.
- C. L. Leci, *Energy Conserv. Management, Suppl.* 38 (1997) S57.
- J. W. Lee, W. G. Shim, M. S. Yang, H. Moon, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 502.
- Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L. Zhang, G. Jia, Q. Yang, C. Li, *Microporous Mesoporous Mater.* 84 (2005) 41.
- Y. Liang, D. P. Harrison, *Energy Fuels* 18 (2004) 569.
- Y. Liang, M. Hanzlik, R. Anwender, *Chem. Commun.* (2005) 525.
- M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* 10 (1998) 467.
- Y. Liu, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 8791.
- A. Macario, A. Katovic, G. Giordano, F. Iucolano, D. Caputo, *Microporous Mesoporous Mater.* 81 (2005) 139.
- D. J. Macquarrie, *Green Chem.* 1 (1999) 195.
- D. L. Macquarrie, *Chem. Commun.* (1996) 1961.
- D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater* 12 (2000) 2448.
- J. E. Martin, M. T. Anderson, J. Odink, P. Newcomer, *Langmuir* 13 (1997) 4133.
- T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* 378 (1995) 159.
- M. Mathieu, E. Van Bavel, P. Van der Voort, E. F. Vansant, *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century; Studies in*

Surface Science and Catalysis 135, Elsevier, Amsterdam, 2001, p. 135.

A. Matsumoto, H. Misran, K. Tsutsumi, Langmuir 20 (2004), 7139.

V. Matura, Y. Guari, J. Larionova, C. Guerin, A. Caneschi, C. Sangregorio, E. Lancelle-Beltran, A. Mehdi, R. J. P. Corriu, J. Mater. Chem. 14 (2004) 3026.

M. D. McInall, J. Scott, L. Mercier, P. J. Kooyman, Chem. Commun. (2001) 2282.

B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, Chem. Mater. 11 (1999) 3302.

L. Mercier, T. J. Pinnavaia, Adv. Mater. 9 (1997) 500.

K. Miyazawa, S. Inagaki, Chem. Commun. (2000) 2121.

R. Mokaya, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 10204.

R. Mokaya, W. Jones, Chem. Commun. (1998) 1839.

A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, et al., Science 261 (1993) 9709.

J. Morell, G. Wolter, M. Froba, Chem. Mater. 17 (2005) 804.

M. Morey, A. Davidson, H. Eckert, G. D. Stucky, Chem. Mater. 8 (1996) 486.

S. Namba, A. Mochizuki, M. Kito, Stud. Surf. Sci. Catal. 117 (1998) 257.

B. L. Newalkar, N. V. Choudary, U. T. Turaga, R. P. Vijayalakshmi, P. Kumar, S. Komarneni, T. S. G. Bhat, Microporous Mesoporous Mater. 65 (2003) 267.

B. L. Newalkar, S. Komarneni, H. Katsuki, Chem. Commun. (2000) 2389.

O. Olkhoviyk, M. Jaroniec, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 60.

D. T. On, S. Kaliaguine, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 1036.

M. F. Ottaviani, A. Galarneau, D. Desplandier-Giscard, F. Di Renzo, F. Fajula, *Microporous Mesoporous Mater.* 44 (2001) 1.

G. A. Ozin, H. Yang, I. Sokolov, N. Coombs, *Nature* 386 (1997) 692.

J. Padin, R. T. Yang, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2607.

D. H. Park, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 6105.

S.-E. Park, D.S. Kim, J.S. Chang, W.Y. Kim, *Catal. Today* 44 (1998) 301.

T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billige, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1997) 8835.

E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, in *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds*, Springer-Verlag, Berlin (1983).

P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 101.

E. P. Reddy, P. G. Smirniotis, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7794.

D. M. Ruthven, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2127.

D. M. Ruthven, *Principle of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons, New York (1984).

R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17718.

R. Ryoo, J. M. Kim, *Chem. Commun.* (1995) 711.

A. Saito, H. C. Foley, *AIChE J.* 37 (1991) 429.

T. Salesch, S. Bachmann, S. Brugger, R. Rabelo-Schaefer, K. Albert, S. Steinbrecher, E. Plies, A. Mehdi, C. Rey  , R. J. P. Corriu, E. Lindner, *Adv. Funct. Mater.* 2 (2002) 134.

D. P. Serrano, G. Calleja, J. A. Botas, F. J. Gutierrez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7010.

S. C. Shen, X. Chen, S. Kawi, *Langmuir* 20 (2004) 9130.

S.-C. Shen, S. Kawi, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8870.

L. Sierra, J. L. Guth, *Microporous Mesoporous Mater.* 28 (1999) 243.

J. V. Smith, *Chem. Rev.* 88 (1988) 149.

H. K. Song, K. W. Cho, K. H. Lee, *J. Non-Crystalline Solids* 242 (1998) 69.

W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Int. Sci.* 26 (1968) 62.

A. Takahashi, F. H. Yang, R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2487.

P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068.

P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 86.

P.T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* 368 (1994) 321.

C. Thieuleux, PhD Thesis, Université Montpellier II, France, 2002.

M. Thommes, R. Kohn, M. Froba, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7932.

E. Van Bavel, V. Meynen, P. Cool, K. Lebeau, E. F. Vansant, *Langmuir* 21 (2005) 2447.

P. Van Der Voort, M. Baltes E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10102.

P. Van der Voort, M. Mathieu, F. Mees, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8847.

J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, *Chem. Mater.* 6 (1994) 2317.

J. C. Vartuli, W.J. Roth, J.S. Beck, S.B. McCullen, C.T. Kresge, in *Molecular Sieves Science and Technology, Vol. 1: Synthesis*, H.G. Karge and J. Weitkamp (eds.), Springer-Verlag, Berlin (1998) 97.

A. C. Voegtlin, F. Ruch, J. L. Guth, J. Patarin, L. Huve, *Microporous Mater.* 9 (1997) 95.

A. Walcarius, C. Delacôte, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4181.

C. G. Wu, T. Bein, *Chem. Commun.* 8 (1996) 925.

X. Xu, C. Song, B. G. Miller, A. W. Scaroni, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8113.

X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller, A. W. Scaroni, *Energy Fuels* 16 (2002) 1463.

X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller, A. W. Scaroni, *Microporous Mesoporous Mater.* 62 (2003) 29.

T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988-992.

Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9694.

C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* (1999) 2539.

J. Zhang, Z. Luz, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7087.

W. Zhang, J. Wang, P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1996) 979.

W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2491.

Z. Zhang, Y. Han, F.-S. Xiao, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5014.

D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, et al., *Science* 278 (1998) 548.

D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, et al., *Science* 279 (1998) 548.

D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.

H. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, J. Rozière, R. Dutartre, Chem. Commun. (2001) 2568.

APPENDICE

Le prove di adsorbimento di CO_2 sono state effettuate impiegando principalmente un sistema volumetrico ad elevato livello di automatizzazione (ASAP 2020), originariamente progettato per condurre prove di adsorbimento con azoto a 77 K. È stato quindi necessario apportare delle modifiche alla strumentazione e verificare l'attendibilità delle misure effettuate confrontandole con omologhi risultati ottenuti attraverso l'impiego di un'apparecchiatura (sistema gravimetrico basato su bilancia tipo McBain) originariamente concepita per condurre prove di adsorbimento ad una temperatura uguale o superiore a quella ambiente.

In Figura 1 sono riportate le isoterme di adsorbimento di CO_2 sul campione SBA-15-PEI-O.R. a 75°C ottenute con l'utilizzo del sistema gravimetrico e del sistema volumetrico.

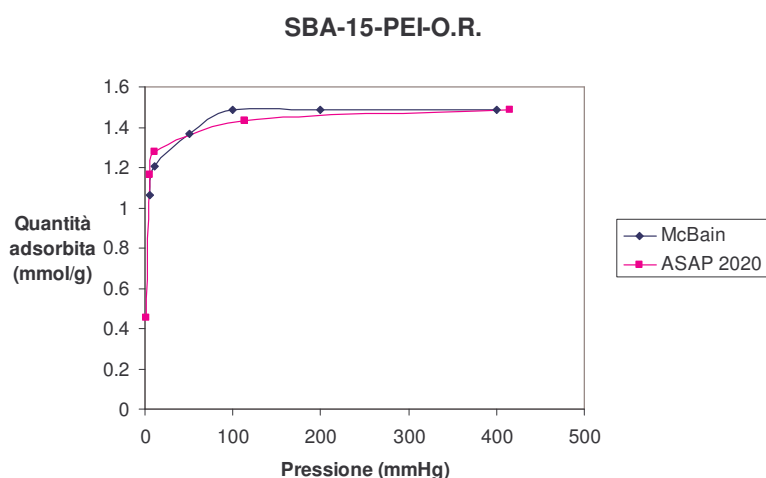


Figura 1 - Isotherme di adsorbimento di CO_2 su SBA-15-PEI-O.R. a 75°C

Le curve risultano perfettamente sovrapponibili, escludendo il tratto immediatamente precedente il raggiungimento del plateau. Si è ritenuto peraltro che tale discrepanza sia imputabile verosimilmente non tanto alla differenza di misura con le due apparecchiature, quanto alla scarsa qualità dell'interpolazione della curva, dovuta al numero poco elevato di punti sperimentali prodotti. Si è quindi considerata verificata l'affidabilità di misura del sistema ASAP 2020, che è stato quindi utilizzato per effettuare tutte le prove di adsorbimento riportate nel presente lavoro di tesi.